



DIE

W. Meite

HETEROGENEN GLEICHGEWICHTE

VOM STANDPUNKTE DER

PHASENLEHRE

VON

DR. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT AMSTERDAM

ZWEITES HEFT

SYSTEME AUS ZWEI KOMPONENTEN

ERSTER THEIL

MIT 149 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND
ZWEI TAFELN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1904

BRUNNEN

BRUNNEN

541.27

B/G-h

V 2

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen,
vorbehalten

Dieses zweite Heft giebt den ersten Teil der heterogenen Gleichgewichte in binären Systemen. Dasselbe enthält eine vollständige Übersicht der Gleichgewichte zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Phasen solcher binären Gemische, worin nur die Komponenten als feste Phasen, eventuell in mehreren Modifikationen, auftreten.

Der Zusammenhang aller dieser Gleichgewichte findet seinen Ausdruck in einer von mir entworfenen Raumfigur, deren Koordinaten Temperatur, Druck und die Konzentration des Gemisches sind.

Dieselbe kann als Typus dienen für die große Mannigfaltigkeit der binären Gemische, welche studiert oder denkbar sind. Die besondere Gestalt, welche den Gleichgewichten jedes besonderen Systems zukommt, wird bedingt durch den Grad der Flüchtigkeit und der Schmelzbareit seiner Komponenten.

Nach diesem Gesichtspunkt wird es möglich, die große Verschiedenheit der binären Gemische gemeinsam zu übersehen.

Im dritten Hefte werden als zweiter Teil diejenigen binären Systeme zur Besprechung kommen, in denen als feste Phasen statt oder neben den Komponenten Verbindungen oder Mischkristalle derselben auftreten, und wo die flüssige Phase sich unter Umständen in zwei flüssigen Schichten trennen kann. Am Schluss desselben kommen diejenigen Systeme zur Behandlung, welche je nach Umständen sich als solche aus einer oder aus zwei Komponenten verhalten.

Amsterdam, im Juli 1901

H. W. Bakhuis Roozeboom.



INHALTSVERZEICHNIS DES ZWEITEN HEFTES.

Zweites Buch.

Systeme aus zwei Komponenten.

	Seite
§ 1. Einteilung	1
§ 2. Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase	4
I. Allgemeines	4
II. Gleichgewichte bei konstanter Temperatur	8
1. Die Flüssigkeitskurve	8
2. Die Gaskurve	11
3. Satz von Konowalow	14
4. Verhalten der Phasen bei Druckänderung	15
5. Methoden zur Bestimmung der Kurven	19
6. Geradlinige Flüssigkeitskurven	21
7. Beziehungen von Duhem-Margules und van der Waals	24
8. Positive Flüssigkeitskurven	26
9. Kurven mit einem Maximum	33
10. Negative Flüssigkeitskurven	40
11. Kurven mit einem Minimum	42
12. Kompliziertere Formen der Kurven	48
13. Beziehungen der p , τ -Kurven zum Chemismus in Dampf und Flüssigkeit	49
III. Gleichgewichte bei konstantem Druck	57
1. Ableitung der t , τ -Kurven	57
2. Steigende Siedepunktskurven	62
3. Siedepunktskurven mit einem Minimum	69
4. Siedepunktskurven mit einem Maximum	74
5. Ergebnisse der Theorie der verdünnten Lösungen	78
IV. Die p , t , τ -Fläche	79
1. Ableitung der Fläche	79
2. Schnitte bei τ -konstant	81
3. Umwandlungen bei konstantem Volumen	83
4. Flächen einfacher Gestalt	87
5. Flächen mit einer Maximumkurve	89

	Seite
6. Die Maximumkurve	91
7. Flächen mit einer Minimumkurve	94
8. Ableitung der p , x - und der t , x -Kurven aus den p , t -Kurven und ihre Gestalt in der kritischen Gegend	97
§ 3. Raumlische Darstellung der Existenzgebiete der Phasen und ihrer Komplexe, wenn neben Flüssigkeit und Dampf noch die beiden festen Komponenten als feste Phasen auftreten	103
I. Allgemeines	103
II. Die Gleichgewichte für fest, flüssig und Dampf	104
1. A ist die Komponente, welche im festen Zustande auftritt	104
2. B ist die feste Komponente	107
III Die Gleichgewichte für fest + Dampf, fest + fest + Dampf und fest + fest + flüssig + Dampf	109
1. Die divarianten Gleichgewichte fest + Dampf	109
2. Das nonvariante Gleichgewicht fest A + fest + B + flüssig + Dampf	112
3. Das monovariante Gleichgewicht fest A + fest B + Dampf	112
4. Änderung des Partialdruckes einer festen Phase durch ein beigemischtes Gas	116
IV Die Gleichgewichte für fest + flüssig, fest + fest + flüssig und fest + fest	118
1. Die divarianten Gleichgewichte für fest + flüssig	118
2. Das monovariante Gleichgewicht für fest A + fest B + flüssig	122
3. Das divariante Gleichgewicht der zwei festen Phasen	124
V. Generalübersicht der Raumfigur, ihrer Projektionen und der Umwandlungen in denselben	125
1. Übersicht der Raumfigur	125
2. Projektionen der Raumfigur	129
3. Umwandlungen bei konstanter Temperatur	132
4. Umwandlungen bei konstantem Druck	143
5. Umwandlungen bei konstantem Volumen	146
§ 4 Die Komplexe aus festen und flüssigen Phasen, wenn nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten	155
I Die Gleichgewichte einer Komponente mit Flüssigkeit bei konstantem Druck	155
1. Ihre Lage in der Raumfigur	155
2. Graduelle Erstarrung, wenn sich die eine Kompo- nente fest ausscheidet	156
II. Gleichgewichte zweier festen Komponenten mit oder ohne Flüssigkeit	159
1. Die totale Erstarrung im eutektischen Punkte	159
2. Das Eutektikum als Konglomerat und als Struk- turbestandteil	161

Inhaltsverzeichnis des zweiten Heftes. IX

	Seite
3. Die erstarrten Gemische unterhalb der eutektischen Temperatur	165
4. Die Schmelzung der Mischungen	166
III. Methoden zur Bestimmung der Erstarrungskurven und der Natur der festen Phasen	168
1. Thermische Methode	168
a) Abkühlungsversuche	168
b) Krystallisationsgeschwindigkeit	171
c) Erwärmungsversuche	175
2. Methode der Löslichkeitsbestimmung	177
a) Begriff der Löslichkeitskurve	177
b) Bestimmung der Löslichkeit	178
c) Einfluß der Krystallgröße	179
d) Einfluß der Krystallflächen	181
3. Dilatometrische Methode	182
4. Methoden zur Bestimmung der Natur der festen Phasen	182
a) Isolierung aus der Lösung	183
b) Mikrographische Methode	184
c) Leitungsvermögen	186
d) Elektromotorische Kraft	189
e) Bildungswärme	195
f) Andere Methoden	195
IV Beispiele	196
1. Elemente	196
a) Metalle	196
b) Resultate	200
c) Unterschied von Mischkrystallen	204
d) Sägerung (Liquation)	208
e) Metalloide	212
f) Metalle und Metalloide	214
2 Salze und Wasser	214
a) Eiskurve und Salzkurve	214
b) Kryohydatischer Punkt	217
c) Allgemeine Lage der Kurven	222
d) Einfluß des Siedepunktes	224
e) Einfluß der kritischen Temperatur	226
3 Systeme aus einem Salz und anderen Nichtleitern	226
4 Systeme aus zwei Salzen	230
a) Übersicht der studierten Systeme	230
b) Resultate	235
c) Anwendungen	240
d) Erstarrung der Eruptivgesteine	240
5 Systeme aus zwei Nichtleitern	247
a) Anorganische Stoffe	247
b) Anorganische und organische Stoffe	248
c) Organische Stoffe	252
d) Isomere Körper	261

	Seite
V. Theoretisches über die Schmelzkurven	267
1. Formeln für Teilstücke der Schmelzkurven	267
2. Formeln für die ganze Schmelzkurve	270
3. Gestalt der idealen Schmelzkurve	273
a) Ableitung derselben aus der Formel	273
b) Bestätigung an den Beispielen	278
4. Ursachen der Abweichungen	287
a) Änderung in der Lösungswärme	287
b) Ableitung der differentiellen Lösungswärme	288
c) Änderung der Gestalt der Schmelzkurve durch die Änderung der Lösungswärme	292
d) Bestätigungen	294
e) Einfluß veränderter Annahmen über den Molekularzustand der gelösten Komponenten	302
f) Änderung im Molekularzustande bei Änderung der Konzentration und der Temperatur	307
5. Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Stoffe	314
a) Allgemeines	314
b) Ableitung des Löslichkeitsverhältnisses bei konstanter Temperatur	316
c) Möglicher Schnittpunkt der Kurven	317
d) Änderung des Löslichkeitsverhältnisses mit der Temperatur	319
e) Vergleich mit den Versuchsergebnissen	321
f) Verhältnis der Sättigungstemperaturen bei gleicher Konzentration	324
§ 5. Phasenkomplexe mit einer oder zwei festen Phasen bei wechselnden Drucken	328
I Die Reihenfolge der t , τ -Schnitte in der Raumfigur	328
1 Einleitung	328
2 Hauptbedingungen für die Lage der Schnitte	330
3 Bedeutung des Maximums der Tripelkurve PMB	331
4 Die charakteristischen t , τ -Schnitte	332
II Die Umwandlungen in den Komplexen festes A + festes B + Dampf und festes A + Lösung + Dampf	336
1. Die Umwandlung bei t_1	336
2 Die Umwandlung bei t_2	338
a) Natur derselben	338
b) Gemische mit fester Kohlensäure	340
c) Lösungen mit Eis	342
d) Lösungen mit Kampher	343
III Umwandlungen im Komplex festes B + Lösung + Dampf	344
1. Die Umwandlung bei t_4	344
a) Vorkommen derselben	344
b) Art der Umwandlung	346
2 Die Umwandlung bei t_3	349
a) Art der Umwandlung	349

	Seite
b) Gleichzeitiges Vorkommen der Umwandlungen bei t_4 und t_5	351
c) Retrograde Erscheinungen	353
d) Anwendung auf andere Probleme	355
3. Umwandlungen bei konstantem Volumen	359
a) v , x -Diagramm bei konstanter Temperatur	359
b) Änderung der Lage des Dreiphasendreieckes mit der Temperatur	361
IV. Umwandlungen in der kritischen Gegend	368
1. Kritische Erscheinungen treten nur an ungesättigten Lösungen auf	369
a) Kritische Temperaturen bei Lösungen schwer fluchtiger Stoffe	369
b) Gestalt der p , x -Schnitte der Raumfigur .	371
c) Besonderheiten der kritischen Erscheinungen	373
d) Löslichkeit oberhalb der kritischen Temperatur	376
2. Kritische Erscheinungen treten auch an gesättigten Lösungen auf	378
a) Bedingungen und Erscheinungen	378
b) Vorkommen dieses Typus	382
c) p , x -Diagramm	384
d) Andere Schnitte und Projektionen der Raumfigur	388
e) Retrograde Erscheinungen	390
f) Umwandlungen bei konstantem Volumen .	392
V. Gleichgewichte einer festen Komponente mit Lösung bei höheren Drucken	394
1 Die unterschiedenen Schnitte der Lösungsflächen	394
a) Die t , v -Kurven	394
b) Die p , t -kurven	395
c) Die p , x -kurven	396
2 Die Gestalt der p , v -kurven in ihrer Beziehung zu den Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe	398
a) Ideale Lösungen	398
b) Volumänderung bei der Bildung nicht-idealer Lösungen	400
c) Differentielle Volumänderung	405
d) Gestalt der p , v -kurven	406
3 Beispiele und Anwendungen	407
a) Beispiele	407
b) Anwendungen in der Geologie	409
VI Gleichgewicht der beiden festen Komponenten mit Lösung bei höheren Drucken	411
1 Anfang und Charakter der eutektischen Kurve	411
a) Anfangspunkt	411
b) Charakter der Kurve	413

	Seite
V. Theoretisches über die Schmelzkurven	267
1. Formeln für Teilstücke der Schmelzkurven	267
2. Formeln für die ganze Schmelzkurve	270
3. Gestalt der idealen Schmelzkurve	273
a) Ableitung derselben aus der Formel	273
b) Bestätigung an den Beispielen	278
4. Ursachen der Abweichungen	287
a) Änderung in der Lösungswärme	287
b) Ableitung der differentiellen Lösungswärme	288
c) Änderung der Gestalt der Schmelzkurve durch die Änderung der Lösungswärme	292
d) Bestätigungen	294
e) Einfluß veränderter Annahmen über den Molekularzustand der gelösten Komponenten	302
f) Änderung im Molekularzustande bei Änderung der Konzentration und der Temperatur	307
5. Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Stoffe	314
a) Allgemeines	314
b) Ableitung des Löslichkeitsverhältnisses bei konstanter Temperatur	316
c) Möglicher Schnittpunkt der Kurven	317
d) Änderung des Löslichkeitsverhältnisses mit der Temperatur	319
e) Vergleich mit den Versuchsergebnissen	321
f) Verhältnis der Sättigungstemperaturen bei gleicher Konzentration	324
§ 5. Phasenkomplexe mit einer oder zwei festen Phasen bei wechselnden Drucken	328
I Die Reihenfolge der t , x -Schnitte in der Raumfigur	328
1 Einleitung	328
2 Hauptbedingungen für die Lage der Schnitte	330
3 Bedeutung des Maximums der Tripelkurve PMB	331
4 Die charakteristischen t , x -Schnitte	332
II Die Umwandlungen in den Komplexen festes A + festes B + Dampf und festes A + Lösung + Dampf	336
1 Die Umwandlung bei t_1	336
2 Die Umwandlung bei t_2	338
a) Natur derselben	338
b) Gemische mit fester Kohlensäure	340
c) Lösungen mit Eis	342
d) Lösungen mit Kampher	343
III Umwandlungen im Komplex festes B + Lösung + Dampf	344
1. Die Umwandlung bei t_4	344
a) Vorkommen derselben	344
b) Art der Umwandlung	346
2. Die Umwandlung bei t_5	349
a) Art der Umwandlung	349

	Seite
b) Gleichzeitiges Vorkommen der Umwandlungen bei t_4 und t_5	351
c) Retrograde Erscheinungen	353
d) Anwendung auf andere Probleme	355
3. Umwandlungen bei konstantem Volumen	359
a) v , x -Diagramm bei konstanter Temperatur	359
b) Änderung der Lage des Dreiphasendreieckes mit der Temperatur	361
IV. Umwandlungen in der kritischen Gegend	368
1. Kritische Erscheinungen treten nur an ungesättigten Lösungen auf	369
a) Kritische Temperaturen bei Lösungen schwer fluchtiger Stoffe	369
b) Gestalt der p , x -Schnitte der Raumfigur .	371
c) Besonderheiten der kritischen Erscheinungen	373
d) Loshichkeit oberhalb der kritischen Temperatur	376
2. Kritische Erscheinungen treten auch an gesättigten Lösungen auf	378
a) Bedingungen und Erscheinungen	378
b) Vorkommen dieses Typus	382
c) p , x -Diagramm	384
d) Andere Schnitte und Projektionen der Raumfigur	388
e) Retrograde Erscheinungen	390
f) Umwandlungen bei konstantem Volumen .	392
V. Gleichgewichte einer festen Komponente mit Lösung bei höheren Drucken	394
1 Die unterschiedenen Schnitte der Lösungsflächen	394
a) Die t , x -Kurven	394
b) Die p , t -kurven	395
c) Die p , x -kurven	396
2 Die Gestalt der p , x -Kurven in ihrer Beziehung zu den Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe	398
a) Ideale Lösungen	398
b) Volumänderung bei der Bildung nicht-idealer Lösungen	400
c) Differentielle Volumänderung	405
d) Gestalt der p , x -kurven	406
3 Beispiele und Anwendungen	407
a) Beispiele	407
b) Anwendungen in der Geologie	409
VI Gleichgewicht der beiden festen Komponenten mit Lösung bei höheren Drucken	411
1 Anfang und Charakter der eutektischen Kurve	411
a) Anfangspunkt	411
b) Charakter der Kurve	413

	Seite
2. Die Temperaturänderung auf der eutektischen Kurve	414
a) Das Zeichen der Umwandlungswärme	414
b) Die Volumänderung beim Zusammen- schmelzen	416
c) Richtung der eutektischen Kurve	416
d) Beispiele	421
3. Die Konzentrationsänderung auf der eutektischen Kurve	423
a) Ableitung	423
b) Lage der p , t -Kurven	426
c) Bedeutung für die Geologie	427
§ 6. Phasenkomplexe in binären Systemen, worin die Komponenten Polymorphie aufweisen	432
I. Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Enantiotropie	432
1. Die Umwandlungen finden nur in den festen Kom- plexen statt	432
2. Die Umwandlungen finden neben Lösung statt	434
a) Schema der Umwandlung und Erstarrung	434
b) Knicke in den Lösungskurven	438
c) Richtungsunterschied der Kurven	440
II. Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Monotropie	444
1. Schema derselben	444
2. Beispiele	446
3. Beziehungen zwischen den Lösungskurven	447
III. Andere Phasengleichgewichte bei polymorphen Stoffen	450
Berichtigungen und Ergänzungen	453

Zweites Buch.

Sy t e m e w e i K o m p o n e n t e .

§. 1. E i t e i l g.

Die Mannigfaltigkeit der heterogenen Gleichgewichte in Systemen aus zwei Komponenten ist um vieles größer als diejenige der Systeme aus einer Komponente. Die Zahl der Dampfphasen ist wieder eins, weil alle Gase miteinander mischbar sind. Die Erfahrung lehrt aber, daß viele Flüssigkeitspaare nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, daher können zwei flüssige Phasen nebeneinander auftreten. Nach Lehfeldt und van der Waals¹⁾ scheint unvollständige Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten nur bekannt bei Körpern, deren jeder eine Anomalie hat, d. h. Unterschiede in der Molekulargröße zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustande aufweist. Ob die Möglichkeit der Koexistenz einer noch größeren Anzahl flüssiger Phasen aus zwei Komponenten vorliegt, ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen, weil experimentell ein solcher Fall noch niemals aufgefunden und die van der Waalssche Molekulartheorie noch nicht weit genug entwickelt ist, um alle besonderen Fälle, die bei Mischungen anomaler Körper eintreten können, zu umfassen. Aus dem Umstande aber, daß bei einem einzigen anomalen Körper sich bis jetzt niemals eine zweite flüssige Phase hat beobachten lassen²⁾,

¹⁾ Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, von J. D. van der Waals. 2. Teil. Binäre Gemische. Leipzig, Barth, 1900, S. 176.

— ²⁾ Erstes Heft, S. 46

schliesse ich als wahrscheinlich, daſs in Systemen zweier Komponenten diese Zahl auf zwei beschränkt bleibt u. s. w.

In festem Zustande kann dagegen eine sehr groſse Anzahl Phasen auftreten. Zuerst haben wir die beiden Komponenten jede vielleicht in mehreren Modifikationen. Daneben sind eine oder mehrere feste Verbindungen möglich, bei denen wieder die Möglichkeit der Polymorphie vorliegt. Und schliesslich haben wir die festen Geiſche, die auch wieder mit den verschiedenen Formen der beiden Komponenten korrespondieren können. Welche festen Phasen miteinander koexistieren können, ist im allgemeinen nicht vorauszusagen. Doch wird sich im folgenden zeigen, daſs sogar eine Koexistenz von vier festen Phasen möglich ist. Damit ist auch die gröſste Zahl erreicht, welche im gegenseitigen Gleichgewicht bestehen kann. Denn nach der Phasenregel¹⁾ ist diese Zahl (r) in einem System aus n Komponenten:

$$r = n + 2,$$

also für

$$n = 2, \quad r = 4.$$

Wir kommen somit zu folgenden möglichen Phasengruppierungen:

Art des Systems	Phasenkomplexe
Nonvariant $r = n + 2 = 4$	$S_1 S_2 S_3 S_4$ $S_1 S_2 S_1 L$ $S_1 S_2 S_3 G$ $S_1 S_2 L G$ $S_1 S_2 L_1 L_2$ $S L_1 L_2 G$
Monovariant $r = n + 1 = 3$	$S_1 S_2 S_3$ $S_1 S_2 L$ $S_1 S_2 G$ $S L G$ $S L_1 L$ $L_1 L_2 G$
Divariant $r = n = 2$	$S_1 S_2$ $S L$ $S G$ $L_1 L_2$ $L G$

Es sei daran erinnert²⁾, daſs die nonvarianten Systeme keiner einzigen Freiheitsgrad mehr haben, also in allen Hinsichten vollkommen bestimmt sind. Sie bestehen also nur bei einer einzigen Temperatur und einem einzigen Druck, die in graphischer Darstellung durch einen Punkt — Quadrupelpunkt — dargestellt werden.

¹⁾ Erstes Heft, S 25 — ²⁾ Ibid, S 27 u f

Die onovarianten Systeme haben einen Freiheitsgrad, sie werden also durch eine p, t -Kurve dargestellt, während für jede Phase mit variabler Zusammensetzung — Dampf, flüssige und feste Lösungen — daneben eine p, c - oder t, c -Kurve gehört, um die Änderungen in der Konzentration bei Verschiebung von p oder t anzugeben.

Die divarianten Systeme haben zwei Freiheitsgrade. Temperatur und Druck können unabhängig geändert werden, und damit geht eine zweideutige Änderung der Zusammensetzung der variablen Phasen Hand in Hand.

Vergleicht man die Tabelle der Phasengruppierungen mit derjenigen für die Systeme aus einer Komponente¹⁾, so sieht man, daß die divarianten Komplexe der jetzigen Tabelle mit den monovarianten Komplexen der vorigen Tabelle übereinstimmen, während als neue Gruppe $L_1 L_2$ dazugekommen ist. Ebenso stimmen die monovarianten Komplexe mit den nonvarianten aus einer Komponente, enthalten außerdem die neuen Gruppen: $SL_1 L_2$ und $L_1 L_2 G$. Die nonvarianten Gruppen sind alle neu.

Die Zahl der Komplexe ist also beim Übergang von Systemen aus einer Komponente zu denjenigen zweier Komponenten von 8 bis 17 gestiegen, während diese Zahl noch viel größer wird, wenn man die verschiedenen Arten der festen Phasen in Betracht zieht.

Daher ist es für die Übersichtlichkeit des Zusammenhanges aller dieser Komplexe von großer Bedeutung, in welcher Reihenfolge sie erörtert werden. Ich habe es am zweckmäßigsten gefunden, dabei zuerst den Fall zu behandeln, bei dem es nur eine flüssige Phase giebt, und als Ausgangspunkt die Behandlung der divarianten Gleichgewichte zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase gewählt. Daraus läßt sich am leichtesten eine graphische Raumdarstellung entwickeln, wobei die nonvarianten, mono- und divarianten Systeme übersichtlich zusammengefaßt werden können, zuerst für den einfachsten Fall, daß als feste Phasen nur die beiden Komponenten auftreten.

¹⁾ Erstes Heft, S. 17

Es schließt sich daran die Besprechung der Gleichgewichte zwischen einer flüssigen und einer oder zwei festen Phasen, zu erst für den Fall, daß als solche nur die Komponenten auftreten danach auch für den Fall, daß chemische Verbindungen bestehen.

Hieran knüpft sich die Behandlung der Systeme, die neben einer oder mehreren festen Phasen auch eine Gasphase enthalten wodurch sich die Gelegenheit bietet, die räumliche Darstellung auszuweiten auf den Fall, daß die festen Phasen chemische Verbindungen sind.

Danach werden die verschiedenen Systeme besprochen, wo als feste Phasen auch Mischkrystalle auftreten, entweder allein oder auch neben Verbindungen.

Schließlich kommen die Veränderungen zur Sprache, welche in den Gleichgewichtserscheinungen der zuvor behandelten Systeme und in ihrem Zusammenhange anzubringen sind, wenn sich die Möglichkeit der Bildung einer zweiten Flüssigkeitsphase bietet.

Nachdem so die verschiedenen Systeme zweier Komponenten abgehandelt sind, wird im letzten Hauptabschnitt die Frage nach dem Zusammenhange der Systeme aus einer und aus zwei Komponenten erörtert, an der Hand der vorhandenen Beobachtungen solcher Systeme die, je nach der Temperatur oder nach der Zeitdauer, entweder als aus einer oder aus zwei Komponenten gebildet, betrachtet werden können.

§. 2 Gleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase.

I Allgemeines

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase in Systemen aus zwei Komponenten bieten ein sehr umfassendes Problem. Dies erhellt sofort, wenn man bedenkt, daß es in seiner Allgemeinheit alle Erscheinungen umfaßt, die auftreten können, wenn zwei Substanzen sowohl in flüssiger als in gasförmiger Mischung zusammentreten. Dabei

können die Eigenschaften der beiden Komponenten die größtmögliche Verschiedenheit sowie die größtmögliche Übereinstimmung aufweisen. Eine oder beide können im freien Zustande bei den Versuchsumständen fest, flüssig oder gasförmig sein. Ihre Flüchtigkeit kann sehr verschieden oder völlig gleich sein, wie bei zwei optischen Antipoden. Sie können beide normale Substanzen sein, die im flüssigen Zustande dieselbe Molekulargröße beibehalten, welche sie im Gaszustande besitzen, oder sie können, sei es in der flüssigen wie auch in der gasförmigen Phase, Association oder chemische Bindung zeigen, oder auch im flüssigen Zustande ionisiert sein. Dabei ist das Problem nicht gelöst, bevor die Gesetze der Gleichgewichte bis zu den kritischen Temperaturen bekannt sind, in deren Nähe sogar in den einfachsten Fällen die Gasphase nicht mehr wie ein Gemisch vollkommener Gase zu betrachten ist.

Dieses umfassende Problem ist nun bei weitem nicht vollständig gelöst, es giebt nur zwei Versuche zur partiellen Lösung. Der eine ist die Theorie der verdünnten Lösungen von van 't Hoff, welche mehrere experimentell gefundene Gesetze zu verknüpfen und thermodynamisch zu begründen gewußt hat, für den Fall, daß: 1. die Gasphase sich verhält wie ein Gemisch idealer Gase, also bei niedrigen Drucken, 2. die flüssige Phase eine verdünnte Lösung ist, also einen kleinen Gehalt der einen oder der anderen Komponente enthält. Ursprünglich entwickelt für den Fall, daß beide normale Substanzen sind, haben sich später speciell durch Nernst und Ostwald Erweiterungen anbringen lassen, falls chemische Bindung, Association oder Dissoziation stattfinden, die hauptsächlich als Mittel, um über den Molekularzustand in der gemischten Lösung Aufschluß zu bekommen, benutzt sind, jedoch immer nur für sehr verdünnte Lösungen Gültigkeit haben. Ich setze im folgenden die Theorie der verdünnten Lösungen als bekannt voraus.

Den zweiten Versuch bildet die Molekulartheorie der binären Gemische von van der Waals¹⁾. Diese Theorie schließt sich

¹⁾ Arch. Néerland 24, 1 bis 56 (1890). Daraus übersetzt in Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 133 und mit den späteren Entwicklungen zusammen-

eng an die Molekulartheorie eines einheitlichen Stoffes vom selben Autor an. Bekanntlich hat er durch die Gleichung

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

sowohl den flüssigen als den gasförmigen Zustand eines einheitlichen Stoffes darzustellen gewußt, worin die Konstante a von der Anziehung und b von der Ausdehnung der Molekeln herrührt. Die Molekulartheorie einer Mischung zweier Komponenten im flüssigen und gasförmigen Zustande verlangt gleichfalls in erster Linie die Kenntnis der Beziehung zwischen Druck, Volum, Temperatur und dem Mischungsverhältnis x der Komponenten. van der Waals hat nun mit Hilfe von Betrachtungen über Bewegung, Dimension und Anziehung der Molekeln auch für die Gemische eine ähnliche Formel wie (1) abgeleitet, worin aber die Konstante a ersetzt ist durch die Größe a_x , deren Wert abhängt von der Anziehungskonstante a_1 der ersten, a_2 der zweiten Komponente, a_{12} der gegenseitigen Anziehung und von x . Ähnlicher Weise wird b durch b_x ersetzt. Diese Beziehung gilt jedoch für eine homogene Phase.

Daneben ist also die Kenntnis der Bedingungen nötig, welche den stabilen oder labilen Zustand dieser homogenen Phase, und dadurch die Koexistenz verschiedener Phasen bestimmen. Diese hat van der Waals mit Hilfe einer der Gibbsschen Funktionen¹⁾ abgeleitet und dazu als Kriterium eines stabilen Gleichgewichts die Bedingung benutzt, daß die freie Energie ein Minimum sein muß. Zur Berechnung der freien Energie als Funktion von v und x benutzt er seine Zustandsgleichung für binäre Gemische.

Die Theorie von van der Waals umfaßt also das gesamte Verhalten einer binären Mischung bei allen Mischungsverhältnissen der Komponenten, bei kleinen und bei großen Drucken und bei allen Temperaturen, also auch bis zur kriti-

schen, und drückt schliesslich alle Eigenschaften in den specifischen Konstanten von Attraktion und Dimension der Molekeln und ihrer Wechselwirkung aus, also in Gröfsen, die eine bestimmte physikalische Bedeutung haben. Hierin liegt neben ihrer grofsen Allgemeinheit ihre grofse Bedeutung.

Angesichts der grofsen Verschiedenheit der Eigenschaften der Komponenten, die in der Mischung eintreten können, fehlt noch viel daran, dafs auch it Hilfe dieser Theorie alle besonderen Fälle bereits hätten beleuchtet werden können. In wie weitem Umfang sie aber die Eigentümlichkeiten der bereits untersuchten Gemische hat erklären können, geht aus der genannten Publikation hervor. Speciell hat sie die verwickelten Erscheinungen, welche sich in der Nähe der kritischen Temperaturen der Gemische zeigen, sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht vorhersehen und bestätigen können.

Bis jetzt hat sie sich nur mit solchen Mischungen beschäftigt, in denen als Komponenten normale Stoffe auftreten. Ob es möglich sein wird, die Theorie auch auf anomale Gemische, worin Association, Dissociation und chemische Bindung auftreten, derart auszudehnen, dafs sie auch die viel komplizierteren Erscheinungen derselben in ihrem ganzen Umfang erklären wird, mufs die Zukunft lehren. Anfänge dafür finden sich bereits.

Ich habe hier die Bedeutung der Theorie von van der Waals hervorgehoben, weil sie am besten die Vielseitigkeit der Probleme beim Gleichgewicht zwischen einer flussigen und gasförmigen Phase übersehen läfst und darum gröfsere Beachtung von seiten der Chemiker verdient. Bis jetzt ist sie wegen ihrer mathematischen Form wohl meist nur von seiten der Physiker gewürdigt, und man hat die Erscheinungen, die sie umfaßt, auch meist zur Physik gerechnet.

Weil sich aber alle anderen Gleichgewichte in Systemen aus zwei Komponenten am zweckmässigsten an diejenigen zwischen Flüssigkeit und Dampf anknüpfen lassen, ist eine allgemeine Bekanntheit mit ihren Resultaten unentbehrlich. Doch wollen wir

¹⁾ Die Kontinuität, S. 175 bis 192, und Rapport, S. 28 bis 32

eine eingehende Behandlung der Theorie selbst unterlassen, weil sie Schwierigkeiten bietet, die die meisten Chemiker abschrecken würden. Dasselbe muß auch noch von der Behandlungsweise von Duhem gesagt werden, der in einer Reihe theoretischer Abhandlungen¹⁾ die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Flüssigkeit und Dampf unabhängig von van der Waals behandelt hat und vielfach zu denselben Resultaten gelangt ist. Dabei hat er die Funktion Z von Gibbs²⁾ benutzt, um die Gleichgewichtsbedingungen rein thermodynamisch abzuleiten; kann aber, weil er keine Zustandsgleichung für eine Mischung einführt, nicht so weit quantitativ in die besonderen Eigentümlichkeiten der Systeme eindringen, wie van der Waals. Glücklicherweise lassen sich aber die einfacheren und mehr qualitativen Resultate, welche wir hauptsächlich benutzen wollen, eistens auch auf sehr einfachem Wege ableiten. Wo dieser Weg ungenügend ist, werden wir die strengeren Resultate von van der Waals anführen.

II. Gleichgewichte bei konstanter Temperatur.

1. Die Flüssigkeitskurve

Eine flüssige und eine gasförmige Phase aus zwei Komponenten bilden ein divariantes System. Wählen wir eine bestimmte Temperatur, so bleibt noch eine Freiheit übrig und daher kann der Druck noch wechseln. Während also bei einem einheitlichen Stoffe bei bestimmter Temperatur Flüssigkeit und Dampf nur bei einem einzigen Druck koexistieren können, sind jetzt mehrere Gleichgewichtsdrücke möglich, bekanntlich, weil es mehrere flüssige Gemische geben kann, die jedes ihren eigenen Dampfdruck haben. Es muß also eine Beziehung bestehen zwischen diesem Druck und der Zusammensetzung der flüssigen Phase, aber ebenso zwischen diesem Druck und der Zusammensetzung der gasförmigen Phase.

Solange der Molekularzustand der Phasen nicht zu kompliziert wird, empfiehlt es sich, die Zusammensetzung immer mole-

¹⁾ Zusammengefaßt in seinem *Traité élém de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique*. Tome IV, 1899 Paris, Hermann. —

²⁾ Erstes Heft, S. 22

kular zu definieren. Nur erfordert die Notwendigkeit, alle Mischungsverhältnisse zu überschauen, daß man die Konzentration der einen Komponente angiebt durch das Verhältnis ihrer Molekelzahl zu der Summe der Molekeln der beiden Komponenten. Für diese Summe können wir nach Belieben 1 oder 100 wählen. Im Anschluß an van der Waals wählen wir, wenigstens für die jetzigen Betrachtungen, ersteres.

Wir nehmen deshalb als Abscisse AB die Einheit, und wenn wir jetzt eine Mischung betrachten aus x Mol. A und $1 - x$ Mol. B , so wird ihre Zusammensetzung durch den Punkt G dargestellt, wenn $BG = x$ und $AG = 1 - x$ ist.

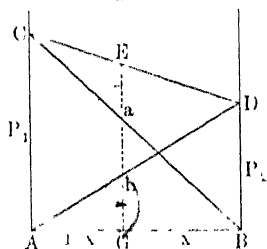
Für $x = 0$ bekommen wir den Punkt B , der also die reine Komponente B darstellt, für $x = 1$ bekommen wir die Komponente A .

Errichten wir jetzt in A und B Ordinaten, deren Höhen AC und BD die Dampfdrucke der reinen Komponenten sind, so müssen die Dampfdrucke der Gemische, ebenso als Ordinaten wie z. B. EG aufgetragen Punkte E geben, die zusammen eine kontinuierliche Kurve mit den Endpunkten C und D bilden, weil wir im gasförmigen sowohl als im flüssigen Zustande eine kontinuierliche Mischungsreihe vorausgesetzt haben.

Die Frage ist also vor allem, welcher Verlauf der Kurve CED zukommt. In den einfachsten Fälle stellt Fig. 1 dar, wo sie als eine gerade Linie gezeichnet ist. Es ist leicht einzusehen unter welchen Voraussetzungen diese Lage auftritt.

Alle Punkte von CED außerhalb der Endpunkte stellen den Dampfdruck von Mischungen dar. Dieser Druck stammt also von den beiden Dämpfen und kann — solange das Dampfgemisch den Gesetzen der vollkommenen Gase entspricht — als die Summe der Partialdrucke aufgefaßt werden, welche jedem derselben zukommen würden wenn sie ganz allein den Raum erfüllten. Betrachten wir zuerst die Partialdrucke von A . Nach dem Raoult'schen Gesetze wird bei geringem Zusatz von B der

Fig. 1.



Druck von A , $CA = P_1$, bis auf p_1 erniedrigt, wo $P_1 - p_1$ sich zu P_1 verhält wie die Zahl der Molekeln des gelosten Stoffes zur Gesamtzahl der Molekeln. Statt der Dampfdruckerniedrigung können wir auch den Partialdruck selbst betrachten, und dieser wird sich also zum Dampfdruck der reinen Flüssigkeit verhalten wie die Zahl ihrer Molekeln zur Gesamtzahl in der Mischung. In obiger Bezeichnungsweise ist dieses Verhältnis aber gleich x , der Konzentration von A . Deshalb haben wir:

$$\frac{p_1}{P_1} = x \quad \text{oder} \quad p_1 = x P_1.$$

Das Raoult'sche Gesetz kann also auch so formuliert werden: der Partialdruck eines Lösungsmittels ist gleich dem Produkt seines Dampfdruckes mit seiner Konzentration in der Lösung. In der Fig. 1 sieht man, daß, wenn $x = BG$ ist, $aG = x \times AC$ ist, wenn a auf der Gerade CB liegt. Die Partialdrucke von A müssen also für die Lösungen in der Nähe von A dargestellt werden durch eine Gerade, die die Richtung von CB hat.

Bleibe nun das Raoult'sche Gesetz auch für alle übrigen Mischungen gültig, so würde diese Linie CB die ganze Reihe der Partialdrucke von A darstellen, und wenn dasselbe auch für die Komponente B zuträfe, wurden seine Partialdrucke durch AD dargestellt werden.

In diesem sehr besonderen Falle würde nun auch der gesamte Dampfdruck durch die gerade Linie CED dargestellt werden. Denn man hat z. B. für die Mischung G den totalen Dampfdruck:

$$P = EG = aG + bG = xP_1 + (1-x)P_2 = P_2 + x(P_1 - P_2) \quad (2)$$

Wiewohl nun dieser einfache Fall ziemlich selten verwirklicht wird, schlossen sich doch viele Beispiele mit einiger Annäherung an denselben an, und es lohnt sich daher, noch einige Folgerungen daraus abzuleiten, welche sehr geeignet sind, um den Einfluß, welchen die Änderung der Einzeldrucke der Komponenten auf die Gleichgewichte hat, in großen Zügen klarzulegen.

2. Die Gaskurve.

Zuerst stellt sich die Frage nach der Zusammensetzung des Dampfes, der mit einer bestimmten Mischung im Gleichgewicht ist. Diese Frage ist lange zum Schaden der richtigen Einsicht in die Erscheinungen vernachlässigt worden. Erst in der letzten Zeit hat sie, speciell durch die van der Waalsschen Arbeiten, mehr Anerkennung gefunden.

Aus Fig. 1 ist sie leicht zu beantworten. Da wir den Fall voraussetzen, daß die Gasmischung die idealen Gaseigenschaften besitzt, ist bei konstanter Temperatur das Verhältnis der Zahlen der Molekeln der beiden Komponenten in der Gasphase einfach proportional den Partialdrucken.

Wenn wir daher fortan die Konzentrationen von A und B in der Flüssigkeit durch x_1 und $1 - x_1$ und diejenige in der Gasphase durch x_2 und $1 - x_2$ bezeichnen, so haben wir in Fig. 1.

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{a G}{b G} = \frac{x_1 P_1}{(1 - x_1) P_2} = \frac{x_1}{(1 - x_1)} \times \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

Wäre nun $P_1 = P_2$, so wäre

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1},$$

also auch $x_2 = x_1$, d. h. alle Mischungen hatten einen gesättigten Dampf von der nämlichen Zusammensetzung. In diesem Falle ist aber auch der Totaldampfdruck.

$$P = x_1 P_1 + (1 - x_1) P_2 = P_1 = P_2.$$

Die gerade Linie, welche die Dampfdrucke als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeit darstellt, wäre eine Horizontale und konnte zu gleicher Zeit die Dampfdrucke als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase darstellen

Ist dagegen $P_1 > P_2$, so ist auch $x_2 > x_1$ und enthält also der Dampf, im Vergleich zu seiner koexistierenden Flüssigkeit, einen Überschufs an der Komponente mit dem größeren Dampfdruck.

Druck von A , $CA = P_1$, bis auf p_1 erniedrigt, wo $P_1 - p_1$ sich zu P_1 verhält wie die Zahl der Molekeln des gelösten Stoffes zur Gesamtzahl der Molekeln. Statt der Dampfdruckerniedrigung können wir auch den Partialdruck selbst betrachten, und dieser wird sich also zum Dampfdruck der reinen Flüssigkeit verhalten wie die Zahl ihrer Molekeln zur Gesamtzahl in der Mischung. In obiger Bezeichnungsweise ist dieses Verhältnis aber gleich x , der Konzentration von A . Deshalb haben wir:

$$\frac{p_1}{P_1} = x \quad \text{oder} \quad p_1 = x P_1.$$

Das Raoult'sche Gesetz kann also auch so formuliert werden: der Partialdruck eines Lösungsmittels ist gleich dem Produkt seines Dampfdruckes mit seiner Konzentration in der Lösung. In der Fig. 1 sieht man, daß, wenn $x = BG$ ist, $aG = x \times AC$ ist, wenn a auf der Gerade CB liegt. Die Partialdrucke von A müssen also für die Lösungen in der Nähe von A dargestellt werden durch eine Gerade, die die Richtung von CB hat.

Bleibe nun das Raoult'sche Gesetz auch für alle übrigen Mischungen gültig, so würde diese Linie CB die ganze Reihe der Partialdrucke von A darstellen, und wenn dasselbe auch für die Komponente B zuträfe, wurden seine Partialdrucke durch AD dargestellt werden.

In diesem sehr besonderen Falle würde nun auch der gesamte Dampfdruck durch die gerade Linie CED dargestellt werden. Denn man hat z. B. für die Mischung G den totalen Dampfdruck:

$$P = EG = aG + bG = xP_1 + (1-x)P_2 = P_2 + x(P_1 - P_2) \quad (2)$$

Wiewohl nun dieser einfache Fall ziemlich selten verwirklicht wird, schließen sich doch viele Beispiele mit einiger Annäherung an denselben an, und es lohnt sich daher, noch einige Folgerungen daraus abzuleiten, welche sehr geeignet sind, um den Einfluß, welchen die Änderung der Einzeldrucke der Komponenten auf die Gleichgewichte hat, in großen Zügen klarzulegen.

2. Die Gaskurve.

Zuerst stellt sich die Frage nach der Zusammensetzung des Dampfes, der mit einer bestimmten Mischung im Gleichgewicht ist. Diese Frage ist lange zum Schaden der richtigen Einsicht in die Erscheinungen vernachlässigt worden. Erst in der letzten Zeit hat sie, speciell durch die van der Waalsschen Arbeiten, mehr Anerkennung gefunden.

Aus Fig. 1 ist sie leicht zu beantworten. Da wir den Fall voraussetzen, daß die Gasmischung die idealen Gaseigenschaften besitzt, ist bei konstanter Temperatur das Verhältnis der Zahlen der Molekeln der beiden Komponenten in der Gasphase einfach proportional den Partialdrucken.

Wenn wir daher fortan die Konzentrationen von A und B in der Flüssigkeit durch x_1 und $1 - x_1$ und diejenige in der Gasphase durch x_2 und $1 - x_2$ bezeichnen, so haben wir in Fig. 1:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{a G}{b G} = \frac{x_1 P_1}{(1 - x_1) P_2} = \frac{x_1}{(1 - x_1)} \times \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

Ware nun $P_1 = P_2$, so wäre

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1},$$

also auch $x_2 = x_1$, d. h. alle Mischungen hätten einen gesättigten Dampf von der nämlichen Zusammensetzung. In diesem Falle ist aber auch der Totaldampfdruck:

$$P = x_1 P_1 + (1 - x_1) P_2 = P_1 = P_2.$$

Die gerade Linie, welche die Dampfdrucke als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeit darstellt, wäre eine Horizontale und konnte zu gleicher Zeit die Dampfdrucke als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase darstellen.

Ist dagegen $P_1 > P_2$, so ist auch $x_2 > x_1$ und enthält also der Dampf, im Vergleich zu seiner koexistierenden Flüssigkeit, einen Überschuss an der Komponente mit dem größeren Dampfdruck.

Druck von A , $CA = P_1$, bis auf p_1 erniedrigt, wo $P_1 - p_1$ sich zu P_1 verhält wie die Zahl der Molekeln des gelösten Stoffes zur Gesamtzahl der Molekeln. Statt der Dampfdruckerniedrigung können wir auch den Partialdruck selbst betrachten, und dieser wird sich also zum Dampfdruck der reinen Flüssigkeit verhalten wie die Zahl ihrer Molekeln zur Gesamtzahl in der Mischung. In obiger Bezeichnungsweise ist dieses Verhältnis aber gleich x , der Konzentration von A . Deshalb haben wir:

$$\frac{p_1}{P_1} = x \quad \text{oder} \quad p_1 = x P_1.$$

Das Raoult'sche Gesetz kann also auch so formuliert werden: der Partialdruck eines Lösungsmittels ist gleich dem Produkt seines Dampfdruckes mit seiner Konzentration in der Lösung. In der Fig. 1 sieht man, daß, wenn $x = BG$ ist, $aG = x \cdot AC$ ist, wenn a auf der Geraden CB liegt. Die Partialdrucke von A müssen also für die Lösungen in der Nähe von A dargestellt werden durch eine Gerade, die die Richtung von CB hat.

Bleibe nun das Raoult'sche Gesetz auch für alle übrigen Mischungen gültig, so würde diese Linie CB die ganze Reihe der Partialdrucke von A darstellen, und wenn dasselbe auch für die Komponente B zuträfe, würden seine Partialdrucke durch AD dargestellt werden.

In diesem sehr besonderen Falle würde nun auch der gesamte Dampfdruck durch die gerade Linie CED dargestellt werden. Denn man hat z. B. für die Mischung G den totalen Dampfdruck

$$P = EG = aG + bG = xP_1 + (1-x)P_2 = P_2 + x(P_1 - P_2) \quad (2)$$

Wiewohl nun dieser einfache Fall ziemlich selten verwirklicht wird, schließen sich doch viele Beispiele mit einiger Annäherung an denselben an, und es lohnt sich daher, noch einige Folgerungen daraus abzuleiten, welche sehr geeignet sind um den Einfluß, welchen die Änderung der Einzeldrucke der Komponenten auf die Gleichgewichte hat in großen Zügen klarzulegen.

2. Die Gaskurve.

Zuerst stellt sich die Frage nach der Zusammensetzung des Dampfes, der mit einer bestimmten Mischung im Gleichgewicht ist. Diese Frage ist lange zum Schaden der richtigen Einsicht in die Erscheinungen vernachlässigt worden. Erst in der letzten Zeit hat sie, speciell durch die van der Waalsschen Arbeiten, mehr Anerkennung gefunden.

Aus Fig. 1 ist sie leicht zu beantworten. Da wir den Fall voraussetzten, daß die Gasmischung die idealen Gaseigenschaften besitzt, ist bei konstanter Temperatur das Verhältnis der Zahlen der Molekeln der beiden Komponenten in der Gasphase einfach proportional den Partialdrucken.

Wenn wir daher fortan die Konzentrationen von A und B in der Flüssigkeit durch x_1 und $1 - x_1$ und diejenige in der Gasphase durch x_2 und $1 - x_2$ bezeichnen, so haben wir in Fig. 1:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{a G}{b G} = \frac{x_1 P_1}{(1 - x_1) P_2} = \frac{x_1}{(1 - x_1)} \times \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

Ware nun $P_1 = P_2$, so wäre

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1},$$

also auch $x_2 = x_1$, d. h. alle Mischungen hatten einen gesättigten Dampf von der nämlichen Zusammensetzung. In diesem Falle ist aber auch der Totaldampfdruck

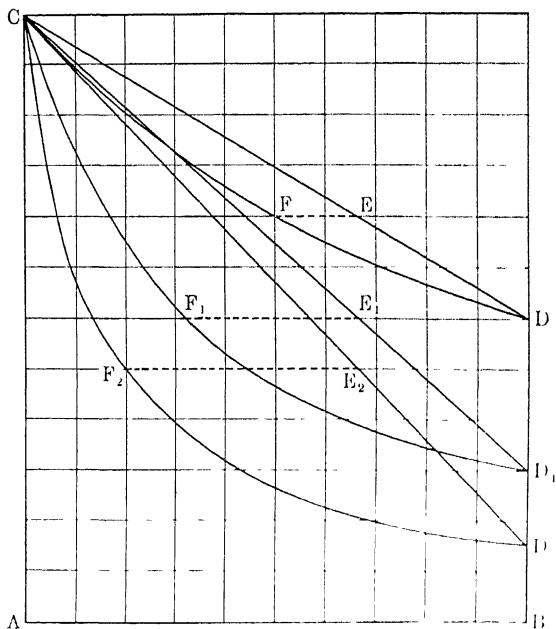
$$P = x_1 P_1 + (1 - x_1) P_2 = P_1 = P_2$$

Die gerade Linie, welche die Dampfdrucke als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeit darstellt, wäre eine Horizontale und konnte zu gleicher Zeit die Dampfdrucke als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase darstellen.

Ist dagegen $P_1 > P_2$, so ist auch $x_2 > x_1$ und enthält also der Dampf, im Vergleich zu seiner koexistierenden Flüssigkeit, einen Überschuss an der Komponente mit dem größeren Dampfdruck.

Wir können nun den Totdampfdruck ebenso als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase auftragen und bekommen dann die Gaskurve CFD Fig. 2, welche unterhalb der Geraden CED liegt. Die miteinander im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeiten und Dämpfe sind diejenigen, die den gleichen Druck haben, also Punkte wie E und F , die auf gleicher Höhe liegen.

Fig. 2.



Falls $P_1 = P_2$ wäre, deckten also die Flüssigkeitskurve $p = f(x_1)$ und die Gaskurve $p = f(x_2)$ einander. Für die explizite Form der Beziehung $p = f(x_2)$ bekommt man aus Gleichungen (2) und (3)

$$P = \frac{P_1 P_2}{P_1 (1 - x_2) + P_2 x_2} \quad (4)$$

Die Kurve $p = f(x_2)$ hat also die Gestalt einer Hyperbel, wenn $p = f(x_1)$ eine Gerade ist. Sie ist also symmetrisch, aber nicht in Bezug auf die x -Achse. Hieraus folgt, daß der größte Unterschied in der Zusammensetzung von koexistierenden Flüssig-

keit und Dampf nicht in der Mitte liegt, sondern etwas mehr nach der Seite der weniger flüchtigen Komponente B , was man leicht in Fig. 2 sieht.

Aus (3) ersieht man weiter, daß die Beziehung zwischen x_2 und x_1 und daher auch die Differenz $x_2 - x_1$ gänzlich bedingt wird durch das Verhältnis: $\frac{P_1}{P_2}$, so daß bei geradliniger Flüssigkeitskurve diese Differenzen identisch wären für alle Systeme, die dasselbe Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ aufweisen, unabhängig von den absoluten Werten beider¹⁾. Je größer dieses Verhältnis wird, desto größer wird auch die Abweichung der Gaskurve von der Flüssigkeitskurve. Folgende Tabelle giebt davon eine deutliche Übersicht:

Werte für 100 x_2			
	$\frac{P_1}{P_2} = 2$	$\frac{P_1}{P_2} = 4$	$\frac{P_1}{P_2} = 8$
100 $x_1 = 75$	86	92	96
50	66,7	80	90
40	57	73	84
30	46	63	77,5
25	40	60	73
20	33	50	66
10	16	31	47
5	9,5	17	30

Der Unterschied ist sehr deutlich sichtbar in Fig 2, wo CED und CFD für das erste Verhältnis gelten, CE_1D_1 und CF_1D_1 für das zweite, CE_2D_2 und CF_2D_2 für das dritte. Man sieht daraus auch noch, daß der maximale Wert für $x_2 - x_1$ mit zunehmender Größe von $\frac{P_1}{P_2}$ stets mehr nach der Seite von B sich verschiebt, was den x_1 -Wert betrifft, bei dem er auftritt

¹⁾ Man kann dies auch so ansehen, daß alle Kurven mit gleichem Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ durch geeignete Wahl des Maßstabes für die Drucke in Fig 2 zur Deckung zu bringen sind

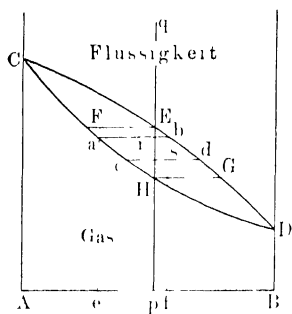
Wiewohl nun die meisten Systeme zweier Komponenten mehr oder weniger von dem hier besprochenen einfachsten Fall abweichen, so bleiben die abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten doch im großen und ganzen bestehen und sind also geeignet, bei der Untersuchung eines neuen Systems eine vorläufige Orientierung zu geben.

3. Satz von Konowalow.

Die relative Lage der Flüssigkeitskurve und der Gaskurve, welche wir unter vereinfachenden Voraussetzungen abgeleitet haben, ist überdies ganz allgemein gültig für alle binären Gemische, wie zuerst Konowalow¹⁾ aus der Voraussetzung abgeleitet hat, daß die betrachteten Phasen stabile Gleichgewichtszustände sein sollen. Denken wir uns nämlich eine flüssige Mischung mit ihrem Dampf unter dem zugehörigen Gleichgewichtsdruck. Die Stabilität erfordert nun, daß bei Volumvergrößerung der Druck nicht größer wird und umgekehrt. Sonst würde eine unendlich kleine Verschiebung aus diesem Zustande zur Folge haben, daß der Druck sich derart ändert, daß der vorhandene Druck die weitere Änderung nicht hindern kann.

Bei Volumvergrößerung kann also der Druck nur kleiner werden, oder gleich bleiben. Letztgenannten Fall vorläufig be-

Fig 3



seite lassend, betrachten wir jetzt eine Flüssigkeitskurve wie CED , Fig 3, die kontinuierlich absteigt, wenn man die Mischungsreihe von A zu B durchläuft. Damit nun bei Volumvergrößerung der Druck abnehme, muß der entwickelte Dampf eine solche Zusammensetzung haben, daß die resultierende Flüssigkeit einen kleineren Dampfdruck hat. Die Flüssigkeit muß also einen größeren Gehalt an B bekommen, der gebildete

Dampf muß daher einen größeren Gehalt an A haben. Daher gehört zu jedem Punkte E der Flüssigkeitskurve ein mehr nach

¹⁾ Wied. Ann. 14, 31 (1881)

links liegender Punkt F der Gaskurve, gerade so wie wir oben abgeleitet hatten. Der Satz läßt sich — auch Bezug nehmend auf spätere Erweiterungen — am besten so formulieren:

Der Dampf einer binären Mischung enthält einen größeren Gehalt an derjenigen Komponente, durch deren Hinzufügung der Dampfdruck der Flüssigkeit erhöht wird.

4 Verhalten der Phasen bei Druckänderung.

Genauere Betrachtung der Fig. 3 setzt uns nun in den Stand, aus der Lage der beiden Kurven das ganze Verhalten einer Mischung bei Druckänderung abzuleiten. Nehmen wir z. B. eine Mischung, deren Zusammensetzung durch den Punkt p ausgedrückt wird. Steht sie unter einem Druck pq , größer als der Dampfdruck, so ist sie ganz flüssig. Wird der Druck qp erniedrigt, so bleibt die Masse homogen, bis er auf den Wert des Dampfdruckes Ep gesunken ist. Die unendlich kleine Menge des zuerst gebildeten Dampfes hat die Zusammensetzung F . Bei fortgesetzter Verdampfung verschiebt sich die Zusammensetzung der rückständigen Flüssigkeit in der Richtung von E nach G , diejenige des Dampfes von F nach H , während der Druck stets sinkt¹⁾ Alle diese Veränderungen finden kontinuierlich statt. Doch läßt sich der Zustand in einem bestimmten Punkte ganz scharf angeben.

Sei der Druck gesunken von Ep bis rp , so werden die Punkte der Gas- und Flüssigkeitskurve, die damit korrespondieren, gefunden, indem man eine horizontale Linie durch r zieht, welche die Kurven in b und a schneidet. Daher geben die Abscissenwerte f und e dieser Punkte die Zusammensetzungen derjenigen Flüssigkeit und desjenigen Dampfes, in welche sich die ursprüngliche Flüssigkeit p gespalten hat. Da natürlich die totale Zusammensetzung von beiden noch stets durch p ausgedrückt wird, ist leicht zu ersehen, daß die Mengen der Flüssigkeit f und des

¹⁾ Das Sinken des Druckes bei fortschreitender Verdampfung ist bereits von Plucker, Poggend Ann 92, 215 (1854) an Alkoholwassergemischen beobachtet

Dampfes e sich verhalten wie ep und fp ¹⁾, oder wie ar und br . Ist der Druck bis auf s gesunken, so geben d und c Flüssigkeit und Dampf an, deren Mengen sich verhalten wie cs und ds .

Das Verhältnis $\frac{cs}{ds}$ ist viel kleiner als $\frac{ar}{br}$. Ist der Druck bis auf Hp gesunken, so ist es Null geworden, alles ist jetzt verdampft, und die homogene Gasphase hat natürlich auch wieder dieselbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche flüssige Mischung. Die unendlich kleine Menge der zuletzt anwesenden Flüssigkeit hatte die Zusammensetzung des Punktes G .

Der Prozess der isothermen Verdampfung der Flüssigkeit E ist also, wie folgt, verlaufen: die Flüssigkeits menge hat stets abgenommen bis Null, während ihre Zusammensetzung sich von E bis G verschob; die Dampfmenge hat stets zugenommen, während ihre Zusammensetzung sich von F bis H verschob. Unterdessen sank der Druck von E auf H . Die Teile, worin die Vertikallinie die Horizontallinien zerlegt, welche die koexistierenden Phasen verbinden, verhalten sich umgekehrt wie die Mengen der angrenzenden Phasen.

Umgekehrt lassen sich natürlich auch die Erscheinungen beim Zusammendrücken einer Gasmischung in der Figur ablesen. Man durchläuft zuerst die Vertikallinie pH , während das Gasgemisch homogen bleibt. Dann fängt die Kondensation an mit dem Auftreten einer Spur Flüssigkeit G ; Dampf und Flüssigkeit durchlaufen die Werte HF und GE , bis der Dampf verschwunden und nur homogene Flüssigkeit E übrig ist. Bei weiterer Druckerhöhung durchläuft man die Vertikallinie Eg im Gebiete der homogenen Flüssigkeiten.

¹⁾ Nennen wir $Ae = x_1$, $Ap = x_2$ und $Af = x_3$, so ist die Zusammensetzung der ganzen Mischung

$$\text{der Phase } a \quad x_1 B + (1 - x_1) A \quad (1)$$

$$\text{der Phase } b \quad x_2 B + (1 - x_2) A \quad (2)$$

$$x_3 B + (1 - x_3) A \quad (3)$$

Nun ist

$$(x_1 - x_2) = (1) - (2) \quad (x_2 - x_3) = (2) - (3)$$

Daher verhält sich die Menge der Phase a zu derjenigen der Phase

$$b \text{ wie } (x_2 - x_3) : (x_1 - x_2) = pf : ep = br : ar$$

Sind die beiden Kurven CED und CFD in ihrer Lage genau bekannt, so kann man die besprochenen Erscheinungen auch quantitativ darin ablesen. Die Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen Anfangs- und Endkonzentration bei Verdampfung oder Verflüssigung sind desto kleiner, je weniger die Anfangskonzentration von A oder B abweicht und je näher Flüssigkeits- und Gaskurve aneinander liegen.

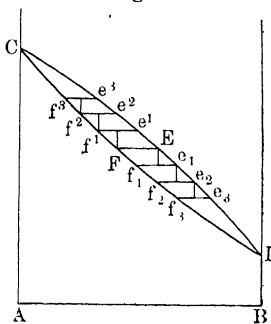
Die beschriebenen Erscheinungen sind die, welche sich zeigen, wenn Verdampfung oder Verflüssigung derart stattfindet, daß Flüssigkeit und Dampf während des ganzen Verlaufs des Prozesses sich in einem gemeinsamen Raum befinden. Dieser Umstand ist z. B. erfüllt gewesen bei den Versuchen über die Kondensation von Gemischen unter hohen Drucken in der Nähe der kritischen Temperaturen, die in den letzten Jahren ausgeführt sind. Einen ganz anderen Verlauf nehmen die Erscheinungen, wenn Dampf oder Flüssigkeit kontinuierlich weggeführt wurden. Ersterer Umstand tritt z. B. ein, wenn ein flüssiges Gemisch bei konstanter Temperatur unter fallendem Druck destilliert wird. Dann wird der Dampf, je nachdem er sich bildet, weggeführt, und eventuell in Fraktionen kondensiert, wenn die Operation die Trennung des Gemisches in seinen Komponenten bezweckt. Bei der gebräuchlichen Methode der Destillation unter erniedrigtem Drucke steigt zugleich die Temperatur. Diese Komplikation lassen wir jetzt beiseite. Statt der kontinuierlichen Wegführung des Dampfes denken wir uns zuerst, daß er während eines Teiles der Verdampfung mit der rückständigen Flüssigkeit in Berührung bleibt.

Sei E (Fig. 1, a f S) eine flüssige Mischung und lassen wir z. B. die Verdampfung sich in gemeinsamem Raum fortsetzen, bis der Druck auf die Hälfte des Intervalls gesunken ist, den er bis zur volligen Verdampfung (EII , Fig. 3) zurücklegen kann. Konnten wir jetzt den ganzen Dampf durch Kondensation wegnehmen, so hätten wir die ursprüngliche Mischung getrennt in den Rückstand e_1 und das Destillat f_1 . Auf dieselbe Weise fortschreitend konnten wir wieder e_1 trennen in e_2 und f_2 , e_2 in e_3 und f_3 u. s. w. Die Quantitäten der jedesmaligen Rückstände heißen sich aus

der Figur berechnen. Sie werden stets kleiner, behalten aber doch einen endlichen Wert, und man sieht leicht aus der Figur, daß an auf diese Weise die Destillation ausführend, zuletzt zum Punkte D gelangt und also eine — wenn auch unendlich kleine — Menge der reinen Komponenten B als Rückstand bekommt.

Umgekehrt ließe sich ein Dampf F durch partielle Komprimierung successiv trennen in Flüssigkeit e^1 und Dampf f^1 , letzterer wieder in e^2 und f^2 u. s. w. und also näherte sich der letzte Dampf zu der reinen Komponente A . Statt durch Komprimierung kann man dasselbe Resultat bekommen, wenn man den Dampf durch Abkühlung kondensiert und wiederholt fraktioniert. Dazu muß man dann mit dem Destillat stets zu niedrigeren Temperaturen übergehen.

Fig. 4.



Während also in Fig. 3 die Flüssigkeit nur von E bis G und der Dampf nur von H bis F sich verschiebt, werden jetzt die beiden Kurven bis zu den Endpunkten durchlaufen. Natürlich werden letztere nur nach unendlich vielen Operationen erreicht.

Der Unterschied zwischen Fig. 4 und Fig. 3 liegt in der regelmäßigen Hinwegnahme der einen Fraktion. Der flüssige Rückstand e_1 z. B. wird zerlegt in Flüssigkeit e_2 und Dampf f_2 . Zuvor war dagegen bereits eine Dampfmenge f_1 von e_1 getrennt geworden. Hatte dies nicht stattgefunden, so hätte dieser Dampf f_1 nur auf Kosten einer neuen Menge Flüssigkeit e_1 auch in Dampf f_2 umgewandelt werden können, und es wäre deshalb weniger Flüssigkeit e_2 übrig geblieben. Es erhellt daraus auch, daß in je kleineren Mengen jedesmal der Dampf weggeführt wird, je größere Menge eines Rückstandes von bestimmter mehr nach B gelegener Konzentration man erhalten wird. Es ist daher bei dieser Methode, zur raschen Zerlegung einer Mischung in Fraktionen, deren Zusammensetzung soviel wie möglich auseinander liegt, erwünscht, daß der freie Raum oberhalb der

verdampfenden Flüssigkeit so klein wie möglich sei; 2. von einer Form, daß auch die Diffusion des nachkommenden Dampfes in den vorangehenden so klein wie möglich sei; 3. daß die Dämpfe schnell weggeführt werden¹⁾).

Die Lage der beiden Kurven wird dabei von Einfluß sein auf die Wahl der Grenzen, zwischen denen die gesonderten Fraktionen am zweckmäßigsten aufzufangen seien.

5. Methoden zur Bestimmung der Kurven.

Zur Kenntnis der Verhältnisse ist also die Lage der beiden Kurven zuerst nötig. Erst in der späteren Zeit hat dieses Untersuchungsgebiet eingehende Bearbeitung gefunden. Die älteren Untersuchungen Regnaults und anderer übergehen wir und beginnen mit der bedeutenden Arbeit Konowalows²⁾. Konowalow stellte zuerst die typischen Formen der Flüssigkeitskurven fest, bestimmte also den Dampfdruck an Gemischen verschiedener Konzentration. Für die Zusammensetzungen der Dampfgemische konstatierte er nur, daß diese in der aus seinem Satze folgenden Richtung von denjenigen der korrespondierenden Flüssigkeiten verschieden waren. Erst in der allerletzten Zeit wurde auch die Untersuchung der Dampfgemische unternommen. Für die ausführliche Besprechung des Anteils und der Arbeitsweise eines jeden Autors verweise ich auf die Arbeiten von Zawidzki³⁾, Hartmann⁴⁾ und Kohnstamm.

Die Methoden zur Bestimmung der beiden Kurven kommen darauf hinaus, daß man entweder die Endpunkte einer Reihe von Vertikal- oder von Horizontallinien bestimmt, welche zwischen beiden Kurven gezogen werden können

Ersteres ist z. B. geschehen bei den meisten Untersuchungen in der Nähe der kritischen Temperaturen binärer Gasgemische. Wenn man für eine Reihe von Konzentrationen bei derselben

¹⁾ Eine ausgearbeitete Theorie der isothermen Destillation besteht noch nicht. Anfangs dafür finden sich bei Plucker, Poggend Ann 92, 199, und Kohnstamm, Dissertation, Amsterdam 1901. — ²⁾ Wied Ann 14, 31, 219 (1881), Ber deutsch chem Ges 17, 1531 (1884). Bei ihm findet sich die ältere Literatur. — ³⁾ Zeitschr f phys Chem 35, 129 (1900). — ⁴⁾ Dissert. Leiden, 1899 oder Journ of phys chem 5, 425 (1901).

Temperatur den Anfangs- und den Enddruck der Verflüssigung bestimmt, ist es klar, daß man, diese Werte graphisch darstellend, durch Vereinigung der ersten Reihe die Gaskurve, durch die zweite Reihe die Flüssigkeitskurve bekommt.

Bei den Gasen, die bei atmosphärischem Druck bereits flüssig sind, ist man vielfach umgekehrt verfahren und hat die Zusammensetzungen der bei einem bestimmten Druck koexistierenden Phasen bestimmt. Fast immer ist das so geschehen, daß man von einer flüssigen Mischung bekannter Konzentration ausging, diese zu einem kleinen Teil bei bestimmter Temperatur verdampfen ließ, den Druck bestimmte und danach den Dampf absonderte. Letzteres geschah dann entweder, indem man die Flüssigkeit sieden ließ und den Dampf zur Kondensation wegsaugte; oder auch wohl bei wenig flüchtigen Gemischen, indem man Luft durchsaugte. Beide Male mußte dann die Zusammensetzung des abgesonderten Dampfgemisches bestimmt werden. In den meisten Fällen, zumal bei Mischungen organischer Flüssigkeiten, konnte dies nicht oder nur schwer durch chemische Analyse erreicht werden, und daher hat man sich meistens auf physikalischem Wege geholfen, durch Bestimmung von Dichte, Siedepunkt¹⁾ oder Brechungsvermögen. Damit die Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit während der Verdampfung vernachlässigt werden kann, muß ein desto kleinerer Teil verdampft werden, ein je größerer Unterschied in Zusammensetzung zwischen Dampf und Flüssigkeit besteht. Zawidzki hat daher für besser gefunden, stets auch den flüssigen Rückstand zu analysieren.

Beide genannten Methoden sind dynamische. Es ist dabei fraglich, ob bei großem Unterschiede zwischen beiden Phasen stets der Dampf gebildet wird, der dem Gleichgewichte entspricht. Sicherer wäre daher die Analyse des Dampfes ohne Absonderung. Ein erster Versuch dafür auf refraktometrischem Wege liegt von Cunaeus²⁾ vor.

Bei allen Methoden scheint Rühren unumgänglich zur Sicherstellung des Gleichgewichtes in allen Schichten der beiden

¹⁾ Taylor, Journ. of Phys. Chem. 4, 290 (1900) — ²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 232 (1901)

Phasen. Beim Kochen ist man nicht sicher, daß diese Bedingung genügend zutrifft¹⁾. Zumal Kohnstamm hat die dynamischen Methoden scharf kritisiert und dem gegenüber alte und neue statische Methoden empfohlen²⁾.

6. Geradlinige Flüssigkeitskurven.

Wenn wir jetzt eine Umschau über die Resultate der an binären Mischungen ausgeführten Untersuchungen halten wollen, stellt sich zuerst die Frage, ob sich die unter vereinfachenden Voraussetzungen gültige Lage der Kurven, die in Fig. 2 verzeichnet ist, hat verwirklichen lassen. Wir hatten dort eine geradlinige Flüssigkeitskurve und eine Gaskurve mit Hyperbelgestalt, vom Umstand herrührend, daß der Partialdruck einer jeden Komponente gleich ist dem Produkte ihres Dampfdruckes mit ihrer Konzentration in der Lösung. Es giebt nun folgende Beispiele, worin diese Sachlage gefunden ist:

Komponenten	P_1 und P_2	$\frac{P_1}{P_2}$	Maximalwert für $x_2 - x_1$ in Mol-Prozent	Temperatur	Beobachter
Benzol	268 mm	1,14	+ 3	50°	Zawidzki
Athylenchlorid	236 "				
Athylenbromid	173 "	1,36	+ 7,5	85°	"
Propylenbromid	127 "				
Tetrachlorkohlenstoff	310 "	3,33	+ 25	50°	Lehfeldt ³⁾
Toluol	93 "				
Kohlensäure	13,6 Atm	12,1	+ 50	9,5°	Hartmann
Methylehlorid	3,6 "				

Die Flüssigkeitskurven sind alle sehr genau gerade Linien, die zwischen P_1 und P_2 verlaufen. Auch die Gaskurven weichen so wenig von der normalen Gestalt ab, daß besondere Wiedergabe unnötig ist. Nur die Maximalwerte für die Differenz der

¹⁾ Für einen Richter in geschlossenem Raume siehe Schreinemakers Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 460 (1900) — ²⁾ l. c., S. 206 findet sich eine statische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes. ³⁾ Phil. Mag. [5] 46, 42 (1898)

Temperatur den Anfangs- und den Enddruck der Verflüssigung bestimmt, ist es klar, daß man, diese Werte graphisch darstellend, durch Vereinigung der ersten Reihe die Gaskurve, durch die zweite Reihe die Flüssigkeitskurve bekommt.

Bei den Gasen, die bei atmosphärischem Druck bereits flüssig sind, ist man vielfach umgekehrt verfahren und hat die Zusammensetzungen der bei einem bestimmten Druck koexistierenden Phasen bestimmt. Fast immer ist das so geschehen, daß man von einer flüssigen Mischung bekannter Konzentration ausging, diese zu einem kleinen Teil bei bestimmter Temperatur verdampfen ließ, den Druck bestimmte und danach den Dampf absonderte. Letzteres geschah dann entweder, indem man die Flüssigkeit sieden ließ und den Dampf zur Kondensation wegsaugte; oder auch wohl bei wenig flüchtigen Gemischen, indem man Luft durchsaugte. Beide Male mußte dann die Zusammensetzung des abgesonderten Dampfgemisches bestimmt werden. In den meisten Fällen, zumal bei Mischungen organischer Flüssigkeiten, konnte dies nicht oder nur schwer durch chemische Analyse erreicht werden, und daher hat man sich meistens auf physikalischem Wege geholfen, durch Bestimmung von Dichte, Siedepunkt¹⁾ oder Brechungsvermögen. Damit die Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit während der Verdampfung vernachlässigt werden kann, muß ein desto kleinerer Teil verdampft werden, ein je größerer Unterschied in Zusammensetzung zwischen Dampf und Flüssigkeit besteht. Zawidzki hat daher für besser gefunden, stets auch den flüssigen Rückstand zu analysieren.

Beide genannten Methoden sind dynamische. Es ist dabei fraglich, ob bei großem Unterschiede zwischen beiden Phasen stets der Dampf gebildet wird, der dem Gleichgewichte entspricht. Sicherer wäre daher die Analyse des Dampfes ohne Absonderung. Ein erster Versuch dafür auf refraktometrischem Wege liegt von Cunaeus²⁾ vor.

Bei allen Methoden scheint Rühren unumgänglich zur Sicherstellung des Gleichgewichtes in allen Schichten der beiden

¹⁾ Taylor, Journ. of Phys. Chem. 4, 290 (1900) — ²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 232 (1901)

Phasen. Beim Kochen ist man nicht sicher, daß diese Bedingung genügend zutrifft¹⁾. Zumal Kohnstamm hat die dynamischen Methoden scharf kritisiert und dem gegenüber alte und neue statische Methoden empfohlen²⁾.

6. Geradlinige Flüssigkeitskurven.

Wenn wir jetzt eine Umschau über die Resultate der an binären Mischungen ausgeführten Untersuchungen halten wollen, stellt sich zuerst die Frage, ob sich die unter vereinfachenden Voraussetzungen gültige Lage der Kurven, die in Fig. 2 verzeichnet ist, hat verwirklichen lassen. Wir hatten dort eine geradlinige Flüssigkeitskurve und eine Gaskurve mit Hyperbelgestalt, vom Umstand herrührend, daß der Partialdruck einer jeden Komponente gleich ist dem Produkte ihres Dampfdruckes mit ihrer Konzentration in der Lösung. Es giebt nun folgende Beispiele, worin diese Sachlage gefunden ist:

Komponenten	P_1 und P_2	$\frac{P_1}{P_2}$	Maximalwert für $x_2 - x_1$ in Mol-Prozent	Temperatur	Beobachter
Benzol	268 mm	1,14	+ 3	50°	Zawidzki
Athylenchlorid	236 "				
Athylenbromid	173 "	1,36	+ 7,5	85°	"
Propylenbromid	127 "				
Tetrachlorkohlenstoff	310 "	3,33	+ 25	50°	Lehtfeldt ³⁾
Toluol	93 "				
Kohlensäure	13,6 Atm	12,1	+ 50	9,5°	Hartmann
Methylehlorid	3,6 "				

Die Flüssigkeitskurven sind alle sehr genau gerade Linien, die zwischen P_1 und P_2 verlaufen. Auch die Gaskurven weichen so wenig von der normalen Gestalt ab, daß besondere Wiedergabe unnötig ist. Nur die Maximalwerte für die Differenz der

¹⁾ Für einen Rohrer in geschlossenem Raume siehe Schreinemakers Zeitschrift phys. Chem. 35, 460 (1900). — ²⁾ I c, S. 206 findet sich eine statische Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes. ³⁾ Phil. Mag. [5] 46, 42 (1898).

Flüssigkeits- und Gaskonzentrationen sind angegeben, und daraus sieht man, daß diese Werte stets wachsen mit zunehmendem Werte des Verhältnisses $\frac{P_1}{P_2}$, wie S. 13 bemerkt wurde. Die Kurven passen also ziemlich genau in die Fig. 2¹⁾. In den ersten beiden Beispielen liegen beide Kurven noch näher aneinander als CED und CFD , für welche $\frac{P_1}{P_2} = 2$; das dritte Beispiel ist wenig unterschieden von der Lage der Kurven CE_1D_1 und CF_1D_1 , für welche $\frac{P_1}{P_2} = 4$ war; und beim vierten Beispiele ist die Abweichung der beiden Kurven noch etwas stärker als bei CE_2D_2 und CF_2D_2 , gemäß dem noch größeren Wert für $\frac{P_1}{P_2}$.

Daß der absolute Wert der Dampfdrucke der Komponenten die Lage der Kurven nicht beherrscht, davon giebt das letzte Beispiel Zeugnis, da auch dieses ziemlich genau mit der Fig. 2 übereinstimmt. Geringe Abweichungen in der Gestalt der Gaskurve werden hier leicht aus dem Umstande erklärt, daß bei so großen Drucken die Dampfphase nicht mehr der Voraussetzung genügt (S. 11), daß sie sich wie eine ideale Gasmischung verhält. Bei den anderen erhellt die große Übereinstimmung am schärfsten, wenn man aus dem Totaldruck und der experimentell bestimmten Gaskonzentration die Partialdrucke bezeichnet. In den ersten drei Beispielen gaben diese, als Funktion der Flüssigkeitskonzentration (x_1) aufgetragen, vollkommen gerade Linien, wie CB und DA , Fig. 1.

Beispiele, daß wegen der Gleichheit von P_1 und P_2 beide Kurven zu einer geraden Horizontallinie zusammenfielen, sind

¹⁾ Dasselbe gilt auch noch für zwei Reihen von Lindeberger, Journ. Am. Chem. Soc. 17, 615, 690 (1895), nämlich Toluol mit Chlorbenzol

$$\left(\frac{P_1}{P_2} = \frac{16,8}{20,3} = 2,3 \right)$$

und Benzol mit Chlorbenzol

$$\left(\frac{P_1}{P_2} = \frac{145,4}{20,3} = 7,16 \right),$$

beide bei 34,8°. Die Bestimmungen sind aber nicht sehr genau

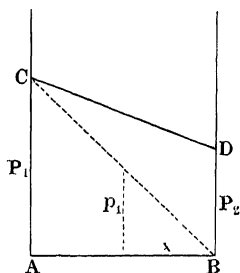
bis jetzt nicht beobachtet, wiewohl sie vielleicht ohne Mühe zu finden wären, wenn für die Komponenten zwei optische Antipoden genommen würden, um so mehr, als hier am ehesten zu erwarten ist, daß die Voraussetzungen erfüllt sind, welche in der Gleichung

$$P = x_1 P_1 + (1 - x_1) P_2$$

ausgedrückt sind.

Nach van der Waals¹⁾ gehört dazu die Bedingung, daß die Verdampfungswärme das arithmetische Mittel sei der Verdampfungswärmen der Komponenten, und weiter, daß sie gleiche kritische Drucke haben, ein U stand, der annäherungsweise bei den genannten Beispielen auftritt²⁾.

Fig. 5.



Sydney Young³⁾ fand als Resultat einer experimentellen Untersuchung, daß daneben jedenfalls groÙe chemische Ähnlichkeit nötig ist. Dergleichen Stoffe zeigen auch meist bei der Mischung sehr geringe Volum- und Wärmeänderungen. So bekam er eine geradlinige Flüssigkeitskurve bei Chlorbenzol und Brombenzol, und nahezu bei Toluol und Athylbenzol, Athylacetat und -propionat, Hexan und Octan, Benzol und Toluol. Er bestimmte jedoch keine Gaskurven.

Um zu sehen, welche besondere Voraussetzung in der (S 11) vom Standpunkte der Theorie der verdünnten Lösungen gegebenen Ableitung steckt, ist es am besten, die beiden Endstücke der Partialdruckkurve CB miteinander zu vergleichen. An der Seite von C , also für Lösungen mit sehr wenig B , gilt für den Partialdruck von A die Gleichung

$$p_1 = P_1 x.$$

Hierin hängt die Konstante P_1 nur von der Komponente A ab. Die Annahme, daß die gerade Linie CB auch für kleine x -Werte den Partialdruck von A angeben soll, besagt

¹⁾ Kontinuität II, 153 bis 156 — ²⁾ Kohnstamm, Zetschr. f. phys. Chem. 36, 52 (1901) — ³⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 771 (1902) u. 83, 45 (1903)

also, daß sein Partialdruck auch in den viel B enthaltenden Lösungen nicht von der Natur von B beeinflusst wird. Das folgt aber nicht aus der Theorie der verdünnten Lösungen. Dieselbe setzt für den Bestandteil, der in geringer Menge vorhanden ist, die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes voraus, nach welchem die gelöste Menge bei kleine Gehalte proportional dem Partialdrucke ist, also $x = k p_1$. Hierin ist k dann der Löslichkeitskoeffizient. Sollte der geradlinige Verlauf von CB bis zu den kleinsten x -Werten fortbestehen, so müßte daher für kleine x -Werte

$$p_1 = x \cdot \frac{1}{k} = P_1 x,$$

also

$$k = \frac{1}{P_1}$$

sein. Unter dieser sehr besonderen Bedingung wäre also nur die Löslichkeit unabhängig von der zweiten Komponente B (Lösungsmittel). Da dieser Umstand gewöhnlich nicht erfüllt ist, wird die Partialdruckkurve bei kleinen x -Werten meistens mehr oder weniger von der geraden CB abweichen. Ähnliches gilt für die Komponente B bei kleinen Werten von $(1 - x)$. Ueberdies kommen bei mittleren Konzentrationen die Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen dazu. Deshalb können die Partialdruckkurven stark abweichende Gestalt annehmen und damit wird auch die Totaldruckkurve, sowohl als Funktion von x_1 wie x_2 , mehr oder weniger von den einfachen Formen der Fig. 2 abweichen.

7 Beziehungen von Duhem-Margules und van der Waals

Es giebt jedoch eine Differentialbeziehung zwischen genannten Größen, die immer gültig ist, falls die Dampfphase sich wie ein ideales Gasgemisch verhält. Dieselbe ist zuerst von Duhem im Jahre 1887 gegeben ¹⁾, hat aber erst die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, nachdem Margules ²⁾ und Leffeldt ³⁾ sie nochmals auf-

¹⁾ Siehe Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 483 und 722 (1899) und Traité élém. méc. chim. Tome IV, Chap. VII — ²⁾ Sitzungsber. Wien Akad. 104, 1243 (1895). — ³⁾ Phil. Magaz. [5] 40, 397 (1895)

gefunden und in folgender Gestalt gebracht hatten:

$$\frac{dl p_1}{dl x_1} = \frac{dl p_2}{dl (1 - x_1)} \quad (5)$$

die also eine Beziehung zwischen den Partialdrucken und der Zusammensetzung der Flüssigkeit giebt. Ihre Entwicklung hat auf thermodynamischem Wege stattgefunden; später gab Ostwald¹⁾ eine vereinfachte (nach Luther), durch einen Kreisprozeß mittels einer für den Dampf halbdurchlässigen Wand.

Ist die eine Partialdruckkurve eine Gerade, so folgt hieraus, daß die zweite es ebenfalls ist. Setzt man nämlich $p_1 = x_1 P_1$, so ist auch $dp_1 = P_1 dx_1$ und es wird das erste Glied der Gleichung (5) gleich 1. Daher

$$\begin{aligned} dl p_2 &= dl (1 - x_1) \\ l p_2 &= l (1 - x_1) + C. \end{aligned}$$

Weil nun für

$$x_1 = 0, \quad p_2 = P_2,$$

so ist

$$C = l P_2,$$

daher

$$l \frac{p_2}{P_2} = l (1 - x_1)$$

oder

$$p_2 = P_2 (1 - x_1).$$

Daher bedingen sich die Partialdruckkurven gegenseitig als gerade Linien.

Ostwald²⁾ meint weiter gehen zu können und aus (5) abzuleiten, daß, auch wenn die Partialdruckkurven keine Geraden sind, sie dennoch vollkommen in Gestalt übereinstimmen, so daß sie für denselben Wert von x_1 zu gleicher Zeit gerade, konkav oder konvex sind. Hieraus schließt er durch Summierung auf die möglichen Formen der Totaldruckkurven $p = f(x_1)$

(Quantitativ läßt sich natürlich mittels (5) stets die eine Partialdruckkurve berechnen, wenn die andere bekannt ist, und dadurch auch die Totaldruckkurve, oder umgekehrt³⁾ Praktisch

¹⁾ Lehrb. Allg. Chem. 2, 2, 629 — ²⁾ Lehrbuch 2, 2, 611 — ³⁾ So hat Margules bereits aus den Totaldruckkurven Konowalows für die Mischungen von Wasser mit Methyl- und Äthylalkohol die Teildruckkurven berechnet, siehe auch Ostwald 2, 2, 642

ist dies nichts weniger als einfach, wenn es sich herausstellt, daß p_1 oder p_2 keine einfache Funktion von x_1 ist.

In der van der Waalsschen Theorie wird dagegen der Versuch gemacht, alles auf die physikalischen Größen a_x und b_x (siehe S. 6) für Attraktion und Molekularvolum zurückzuführen. Weil seine Zustandsgleichung auch die hohen Drucke in der Nähe der kritischen Temperaturen umfassen soll, hebt er absichtlich nicht die Partialdruckkurven hervor, weil diese ihre Bedeutung verlieren, sobald durch Abweichung der Dampfphase von den Gasgesetzen die Teildrucke nicht mehr aus dem Totaldruck und der Zusammensetzung des Dampfes zu berechnen sind.

Er leitet daher eine Beziehung ab zwischen dem Totaldruck p , x_1 und x_2 , welche im allgemeinen von komplizierter Gestalt ist, doch für den Fall, daß die Dampfphase den Gasgesetzen folgt¹⁾, für diese in die einfache Form übergeht:

$$\frac{dlp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1 - x_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Für die flüssige Phase bekommt er ebenso:

$$\frac{dlp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1 - x_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Erstere Form ist nun²⁾ identisch mit der Beziehung von Duhem-Margules. Nach van der Waals gilt letztere nur für die beiden Seitenstücke der Flüssigkeitskurve, während beide Gleichungen nur für normale Stoffe hergeleitet sind.

Über die möglichen Gestalten der Kurven $p = f(x_1)$ und $p = f(x_2)$ ist die Untersuchung von van der Waals nicht zum Abschluß gekommen, doch kommt er für erstere bereits zu anderen Ergebnissen als Ostwald. Wir werden daher im folgenden nur die Hauptergebnisse der experimentellen Untersuchungen angeben.

8 Positive Flüssigkeitskurven

Bei den wenigen Untersuchungen, die bis jetzt an normalen Stoffen gemacht sind, scheint meistens der Partialdruck jeder

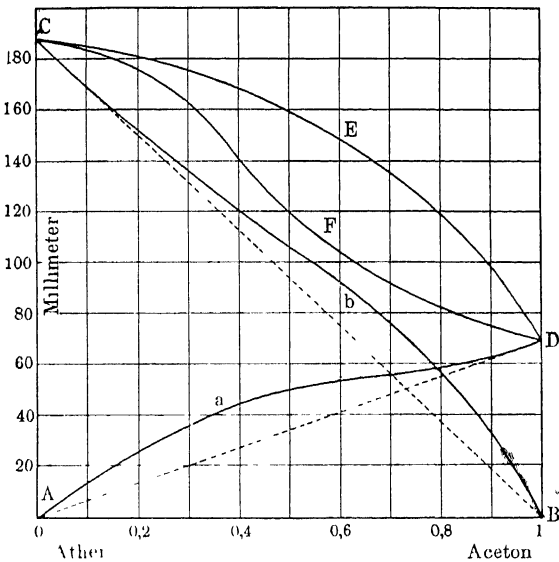
¹⁾ Kontinuität II, 137 — ²⁾ Siehe Kohnstamm, Zeitschrift für phys. Chem. 36, 49 (1900)

821

Komponente größer zu sein als derjenige, welcher der Proportionalität an x_1 oder $(1 - x_1)$ entsprechen würde. Es folgt daraus sofort, daß in solchem Falle auch die Totaldruckkurve $p = f(x_1)$ oberhalb der geraden Linie liegen wird, die die Dampfdrucke der Komponenten verbindet; ich werde solche Kurven „positive Kurven“ nennen.

Ein gutes Beispiel dafür, das noch andere Eigentümlichkeiten deutlich zeigt, bildet das System Aether und Aceton, wie es Cunaeus¹⁾ bei 0° untersuchte. Fig. 6 giebt die graphische Dar-

Fig. 6.



stellung seiner Resultate, zu gleicher Zeit mit den Partialdruckkurven, die ich hinzugefügt habe.

Die Flüssigkeitskurve ist gänzlich konkav zur Abscissenachse; dagegen werden die Partialdruckkurven an ihren oberen Enden konvex. Diese Thatsache ist sehr allgemein und auch notwendig, weil die Kurven dort, dem Raoult'schen Gesetz gemäß, mit den Geraden CB und DA zusammenfallen müssen.

¹⁾ Dissert., Amsterdam 1900 und Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 232 (1901), wo jedoch mehrere Fehler in der Tabelle sich befinden.

Die Gaskurve CFD hat einen Inflexionspunkt für $x =$ etwa 0,65. Wiewohl ein solcher Punkt bis jetzt nur selten beobachtet ist, steht zu erwarten, daß er vielfach auftreten wird. Es läßt sich leicht auf graphischem Wege ableiten, daß Partialdruckkurven von der Gestalt wie CbB und DaA fast immer einen Inflexionspunkt in der Gaskurve verursachen.

Betrachten wir z. B. ein Kurvenpaar, wie CE_2D_2 und CF_2D_2 (Fig. 2), für den Fall geradliniger Partialdruckkurven und it großem Wert von $\frac{P_1}{P_2}$. Bei geringer positiver Abweichung der Partialdruckkurven resultiert natürlich eine schwach konkave Kurve CE_2D_2 , sofort aber wird auch der an C grenzende Teil der Kurve CF_2D_2 konkav. Nimmt man die Abweichungen der Partialdruckkurven von den Geraden größer, so wird die Kurve CF_2D_2 stärker konkav und die Krümmung des konkaven Teiles CF_2D_2 stärker.

Ist das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ kleiner, so ergibt sich, daß der Inflexionspunkt sich in die Richtung von A nach B verschiebt, daher wird der konkave Teil der Gaskurve größer. Da, wie wir sehen werden, bei geringem Wert von $\frac{P_1}{P_2}$ die Abweichungen der Partialdruckkurven von einer Geraden nicht groß sein können, wenn die Flüssigkeitskurve den Charakter einer über seine ganze Länge steigenden Kurve beibehalten soll, so folgt aus der Ausdehnung des konkaven Teiles der Gaskurve, daß diese sich je länger je mehr der Flüssigkeitskurve nähert, je kleiner $\frac{P_1}{P_2}$ wird. Schließlich kann sogar die ganze Gaskurve konkav werden. Solches ist ganz oder nahezu der Fall bei folgendem von Zawidzki¹⁾ untersuchten Systeme

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 129 (1900), Kohnstamm Dissert., S. 75, hat eine x_1 -Kurve bei 35° bestimmt

Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. $t = 49,99^\circ$.

Mol.-Proz. CCl_4		Total- druck	Beobachtet		Berechnet	
Losung	Dampf		p_1	p_2	p_1	p_2
0	0	268	0	268	0	268
5,07	6,81	271,8	18,5	253,4	17,9	254,5
11,70	14,57	277,6	40,5	237,1	40,6	237,1
17,58	21,20	281,5	59,7	221,8	60,0	221,9
25,15	29,02	285,4	82,9	202,5	84,4	202,5
29,47	33,65	288,3	97,0	191,3	97,9	191,5
39,53	43,71	294,5	128,7	165,8	128,7	165,9
55,87	58,60	301,0	176,4	124,6	177,2	124,0
67,55	69,43	305,2	211,8	93,4	211,4	93,2
76,52	79,75	306,8	238,5	68,3	237,8	68,8
100	100	308	308	0	308	0

Figur 7 giebt eine schematische Darstellung der Resultate. Ganz ähnlich liegt die Sache auch beim System: Äthyljodid und Tetrachlorkohlenstoff

Fig 7.

($P_1 = 354$, $P_2 = 308$).

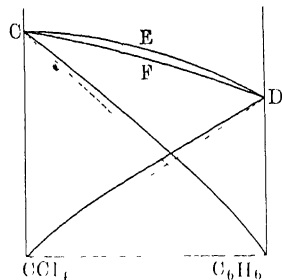
Ihre Ubereinstimmung ist darum so groß, weil $\frac{P_1}{P_2}$ für beide gleich 1,15 ist. Beim

Beispiele von Cunaeus war dieses Verhältnis 2,66 Cunaeus hat seine beiden Kurven an den Formeln von van der Waals geprüft und ziemlich gute Ubereinstimmung gefunden Zawidzki

hat die Formel von Duhem geprüft und, wie aus der Tabelle zu ersehen, sehr genau bestätigt gefunden Kohnstamm¹⁾ hat beim System $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \mid \text{CCl}_4$ bei $28,5^\circ$ die x_1 -Kurve bestimmt Da hier

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{131,55}{16,63} = 8,$$

wird die x_2 -Kurve wohl nicht ganz konkav sein.



Mehrere positive und ganz konkave Flüssigkeitskurven finden sich unter den älteren Untersuchungen, wobei meistens nicht die Zusammensetzung der Dampfphase bestimmt wurde. Fig. 8 giebt eine schematische Übersicht über ihren Verlauf.

1. Äther und Äthylalkohol von Wüllner¹⁾ bei 25°.
2. Äthylalkohol und Wasser von Konowalow²⁾ bei 80°.
3. Wasser und Essigsäure von demselben bei 100°.
4. Wasser und Propionsäure von demselben bei 99,5°.

Nach den jetzigen Anschauungen sind alle diese Flüssigkeiten außer Äther associiert, bei den Säuren sogar auch ihre Dämpfe. In welcher Weise hiermit Änderung der Gestalt

Fig. 8.

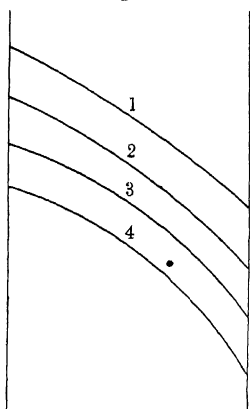
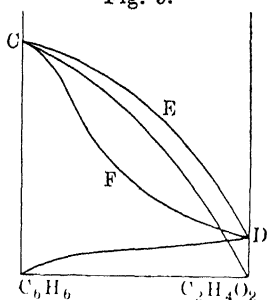


Fig. 9.



von Partial- und Totaldruckkurven verbunden ist, wird hoffentlich die weitere Entwicklung der van der Waals'schen Theorie lehren.

Ein erstes Beispiel einer derartigen Mischung, wobei auch der Dampf untersucht wurde, liefert das System Benzol und Essigsäure von Zawidzki. Fig. 9 giebt eine schematische Darstellung für 50°. Auch hier hat die Gaskurve (die ich hinzugefügt habe) einen Inflexionspunkt. Zawidzki hat versucht, Duhems Formel auch auf diesen Fall anzuwenden, indem er

¹⁾ Pogg. Ann. 129, 353 (1866) — ²⁾ Wied. Ann. 14, 52 (1881)

3213

diese gesondert für die einfachen und für die Doppelmolekeln der Essigsäure im Dampfe anwandte und aus deren Dichte beider Anzahl berechnete. Er bekam so eine ziemlich gute Übereinstimmung.

Alle angeführten Beispiele zeigten eine über ihren ganzen Verlauf konkave Flüssigkeitskurve. Bei den Systemen, wo $\frac{P_1}{P_2}$ nicht zu klein ist, und die Partialkurve für A sich anfänglich nicht zu sehr von der Diagonale entfernt, besteht jedoch, wie man wieder leicht graphisch ableitet, die Möglichkeit, daß eine Flüssigkeitskurve entsteht, die ebenso wie die Partialdruckkurve am oberen Ende konvex, am unteren konkav ist. Ostwald hatte gemeint, diesen Fall ausschließen zu müssen; Kohnstamm¹⁾ zeigte aber, daß diese Einschränkung nach van der Waals nicht nötig ist. Hierzu gehören die Gemische von Äther mit Terpentin, Nitrobenzol, Anilin, Methylsalicylat und Äthylbenzoat von Raoult²⁾, das System Amylen + Alkohol von Guthrie³⁾, bei dem nur die Flüssigkeitskurve bestimmt wurde, und das System Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol von Linebarger, bei dem auch die Dampfkurve bestimmt wurde. Bei allen diesen hat die erste Kurve etwa die Gestalt CED (Fig. 10). Da $\frac{P_1}{P_2} = 100$ oder mehr ist, besteht

der Dampf fast ausschließlich aus der Komponente A und es schließt daher die Dampfkurve sich fast den beiden Achsen an.

Derartige Gestalten der Kurven werden voraussichtlich auch bei Körperpaaren auftreten, wo A bei der Versuchstemperatur ein Gas ist, jedoch unterhalb seiner kritischen Temperatur. Bis jetzt sind aber derartige Kurven nicht bis zum Endpunkte fortgesetzt. Es wurde nur ein kleiner Teil der Kurve DE bestimmt, welche die Löslichkeit des betreffenden Gases unter steigenden Drucken bei konstanter Temperatur angiebt. Bei Gasen, die durch das Lösungsmittel nicht oder wenig molekular geändert werden, stimmt der Anfang der Kurve mit der Lage in

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 60 (1900) — ²⁾ Ibid. 2, 353 (1888)
Umgerechnet von Linebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 699 (1895) —
³⁾ Phil. Mag. [5] 18, 511 (1884)

Fig. 10, wo DE konvex zur x -Achse und oberhalb der Linie DC liegt. Dies geht hervor aus Versuchen von Woukoloff¹⁾ an Lösungen von CO_2 (A) in CS_2 oder CHCl_3 (B), und aus Ver-

Fig. 10.

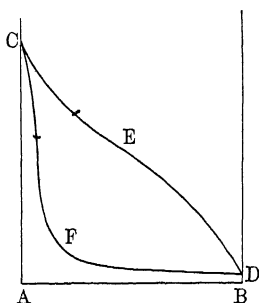
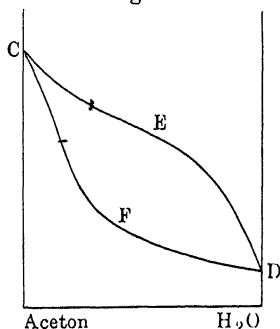


Fig. 11.



suchen von Setschenow²⁾ und Khanikoff und Louguinine³⁾ an CO_2 und H_2O .

Auch bei kleineren Verhältnissen $\frac{P_1}{P_2}$ kann die Fig. 10 auftreten. So hat die x_1 -Kurve für Methylalkohol und Wasser nach Konowalow bei 65° einen deutlichen Inflexionspunkt, wiewohl hier $\frac{P_1}{P_2}$ nur 3,64 beträgt. Nach der Berechnung von Margules ergeben sich hier mittels Formel (5) Partialdruckkurven, die an ihren oberen Enden über eine große Strecke mit der Diagonale zusammenfallen

Weiter ist eine ganze Serie derartiger Kurven für Temperaturen von 25 bis 60° von Taylor⁴⁾ gefunden an Mischungen von Aceton mit Wasser, wo sowohl die Flüssigkeitskurve am Acetonende deutlich konvex, wie die Gaskurve konkav ist. Fig. 11 giebt schematisch die Lage bei 60° , wo $\frac{P_1}{P_2} = 5,8$, während dieser Wert bei $25^\circ = 9,7$ ist.

¹⁾ Compt. rend. 108, 674 (1889) — ²⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 25, 226 (1892) — ³⁾ Ibid. [4] 11, 412 (1866). In den Gemischen mit CS_2 oder H_2O ist die Kurve nicht bis zu C fortzusetzen, weil sich hier zwei flüssige Schichten bilden — ⁴⁾ Journ. of Physic. Chem. 4, 360 (1900), siehe auch Schreinemakers, Zeitschr. f. Phys. Chem. 39, 486 (1901)

9 Kurven mit einem Maximum.

In allen vorangehenden Beispielen sind wir immer nur solchen Flüssigkeitskurven begegnet, die — wiewohl oberhalb der Geraden liegend, welche die Ordinaten der Dampfdrucke der reinen Komponenten verbindet — dennoch über ihren ganzen Verlauf nur Drucke aufwiesen, die zwischen diesen beiden lagen. Wenn nun aber die Abweichungen ein bestimmtes Maß überschreiten, kann sich der Fall zeigen, daß an der Seite der flüchtigsten Komponente A die Totaldruckkurve anfängt zu steigen, daher die Kurve ein Maximum aufweist.

Damit diese Erscheinung eintreten kann, muß also bei sehr kleinem Gehalte an B , dessen Partialdruck die Druckerniedrigung von A überwiegen. Die Partialdruckkurve von B muß daher eine starke Abweichung von der Diagonale zeigen, wenn das Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ sehr groß ist

Bei kleineren Werten von $\frac{P_1}{P_2}$ kann ein Maximum bereits bei geringerem Grad von Abweichung eintreten, während schließlich bei Komponenten mit gleich großem Dampfdruck bereits die geringste Abweichung in positivem Sinne dazu genügt. Hiermit in Übereinstimmung sind Dampfdruckkurven mit einem Maximum meistens nur an Systemen beobachtet, bei denen das Verhältnis der Dampfdrucke der Komponenten ziemlich klein ist.

Waren beide Partialdruckkurven stets gleichförmig, so wurde das Maximum bei Systemen mit $\frac{P_1}{P_2} = 1$ stets in der Mitte liegen.

Bei größeren Werten für $\frac{P_1}{P_2}$ wird die Konzentration der Mischung,

die den Maximumdruck aufweist, sowohl von $\frac{P_1}{P_2}$, als vom Grade der positiven Abweichung der Partialdruckkurven abhängen, doch scheint ersterer Einfluß meistens zu überwiegen, und der Ort des Maximums wird desto näher an der Seite von A gefunden, je größer $\frac{P_1}{P_2}$ ist. Beispiele dafür finden sich in § 2,

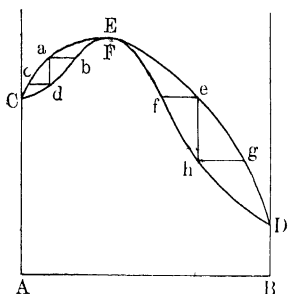
III, bei den Siedepunkten der Gemische, da diese meistens in größerem Umfange als die Dampfdrucke bei konstanter Temperatur studiert sind.

Schließlich übt auch die Natur der Komponenten noch Einfluss aus, denn Kurven mit Maximum sind vielfach beobachtet bei Systemen, deren eine Komponente oder beide im flüssigen Zustande assoziiert sind, und dieser Umstand wird auch die Lage der Partialdruckkurven beeinflussen.

Es war Konowalow, der gelegentlich seiner Untersuchungen auch zwei Beispiele fand, wobei Kurven mit einem Maximum auftreten, nämlich Wasser und Propylalkohol und Wasser-Buttersäure. Er erkannte zuerst, dass im Maximum Flüssigkeit und Dampf gleiche Zusammensetzung haben, und hob die Besonderheiten bei der Destillation solcher Gemische, deren Kurve ein Maximum aufweist, klar hervor.

Das Verständnis ergibt sich am leichtesten, wenn man auch die Gaskurve in der Zeichnung bringt, und ähnlich wie früher das Verhalten der Gemische aus der Lage der beiden Kurven ableitet.

Fig. 12



Nach dem Satze von Konowalow, den wir bereits oben anführten (S. 11), müssen nämlich zum Kurventeile $C'E'$ Dämpfe gehören, die reicher an B sind als die koexistierenden Lösungen, weil der Dampfdruck in diesem Teile durch Zusatz von B noch weiter steigt. Im Teile $E'D$ muss aus derselben Ursache A im Dampf vorherrschen.

Zur Flüssigkeitskurve $C'E'$ gehört also eine Gaskurve wie $C'F'$, zu $E'D$ eine Gaskurve wie $E'F'$. Im Punkte E , wo beide Teile der Flüssigkeitskurve zusammentreten, müssen also auch beide Teile der Gaskurve einander begegnen. Und weil der Übergang von der einen Konzentration zur andern sowohl in der flüssigen als in der Dampfphase auf graduellem Wege stattfindet, muss F' auch ein Maximum in der kontinuierlichen Gaskurve $C'F'D$ sein. Beide Kurven haben also im Maximum eine gemeinsame horizontale Tangente.

Dieser Satz von Konowalow ist jedoch nur ein Specialfall der von Gibbs¹⁾ gegebenen Regel: „Bei gegebener Temperatur ist der Druck ein Maximum (oder Minimum), wenn die Zusammensetzung der Phasen gleich ist“.

Hieraus läßt sich nun leicht das Verhalten aller Gemische bei isothermer Verdampfung oder Kondensation ableiten. Zur rechten Seite vom Maximum sehen wir z. B. (ganz analog wie S. 14), daß bei gradueller Verdampfung einer Flüssigkeit e die rückständige Flüssigkeit alle Punkte von e bis g durchläuft, während der gebildete Dampf sich verschiebt von f bis h , wobei die Verdampfung total geworden ist. Also haben unter fortwährender Druckerniedrigung beide Phasen ihre Zusammensetzung geändert in der Richtung zur Komponente mit dem niedrigeren Drucke. Zur linken Seite des Maximums kommt man dagegen von a zu c und von b zu d , daher bewegt man sich in der Richtung zur Komponente mit dem größeren Dampfdrucke. Noch stärker äußert sich der Gegensatz bei fraktionierter Destillation, wofür man (analog an der Betrachtung von S. 18) ableitet, daß man bei fortwährender Wegführung des Dampfes aus Mischungen rechts vom Maximum als rückständige Flüssigkeit schließlich die reine Komponente B bekommt, während der Dampf nach wiederholter Fraktionierung zuletzt die Zusammensetzung des Maximums erreicht. Aus Mischungen zur linken Seite bekommt man umgekehrt als rückständige Flüssigkeit zuletzt die reine Komponente A , als letztes Destillat zuletzt wieder die Zusammensetzung des Maximums. Im Maximum selbst wird die flüssige Mischung ohne Druckänderung vollständig verdampfen können und umgekehrt. Die Mischung verhält sich also wie ein einheitlicher Körper.

Wie wir in § 2, III sehen werden, haben diese einheitlich verdampfenden Mischungen auch einen konstanten Siedepunkt. Durch diesen Umstand irre geführt, hatten frühere Beobachter solcher konstant siedenden Gemische dieselben für chemische Verbindungen angesehen.

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 36

Konow¹⁾ führte die für den gänzlich analogen Fall eines Druck minimums ausgeführten Versuche Roscoes (siehe § 2, IV, 6) als Beweis an, daß die Zusammensetzung solcher Mischungen sich mit der Temperatur ändert. Somit bilden diese Mischungen in Wirklichkeit nicht monovariante Systeme einer Komponente, sondern nur „indifferente Punkte“ in einem System zweier Komponenten, wie Duhe sie später bezeichnet hat²⁾.

Konow¹⁾ brachte keine Bestimmungen der Dampfphasen zum Beweise seiner Auffassung bei, sondern deduzierte diese nur aus dem Verhalten seiner Wasser-Buttersäuremischung beim Sieden unter konstantem Druck. Er bekam bei 99,5° aus einer Mischung von 4 Mol.-Proz. Säure als endgültigen Dampf eine Mischung mit 6,4 Mol.-Proz., und als rückständige Flüssigkeit Wasser, wiewohl dieses eine viel größere Dampfspannung hat als Buttersäure.

Später hat Winkelmann²⁾ ein paar Bestimmungen der Konzentration des Dampfes beiderseits des Maximums gemacht am System Propylalkohol-Wasser, während Thorpe³⁾ für das System Isopropylalkohol-Wasser die Anhäufung des leichter flüchtigen Alkohols in den flüssigen Rückständen bewies, wenn er längere Zeit Luft durchleitete (ein Prozess, der mit isothermer Destillation gleichwertig ist), wodurch er zu gleicher Zeit bewies, daß die für diese Mischung angenommenen Hydrate keine reelle Bedeutung haben.

Erst in der letzten Zeit sind mehrere Systeme vollständiger studiert worden, so daß dafür die beiden Kurven angegeben werden können. Zuerst geschah dies durch Kuenen, aus dessen Untersuchungen über die Kondensation der Gemische $N_2O + C_2H_6$ ⁴⁾, $C_2H_2 + C_2H_6$ und $CO_2 + C_2H_6$ ⁵⁾ in der Nähe ihrer kritischen Temperaturen auch p, x -Kurven zu konstruieren sind. Wiewohl er auf den Umstand hinweist, daß sich bei den drei Systemen Maxima vorfinden, die bis an die kritische Gegend fortbestehen, hat er diese nicht dargestellt. Auch wäre dafür eine Inter-

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 36. — ²⁾ Wied. Ann. 39, 1. — ³⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 920 (1897). — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 40, 173 (1895). — ⁵⁾ Ibid. [5] 44, 174 (1897). Zusammengefaßt in Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 667 (1897).

polution seiner Versuchsergebnisse nötig, weil er die verschiedenen Mischungen nicht bei derselben Temperatur untersucht hat.

Lehfeldt¹⁾ hat dann zuerst zwei Systeme genau studiert; Zawidzki²⁾ mehrere, während Quint³⁾ ein System mit Maximumdruck in der Nähe der kritischen Gegend ausführlich untersuchte. Eine Übersicht giebt die folgende Tabelle, worin (P_m) den Druck im Maximum, (x_m) die Konzentration der weniger flüchtigen Komponente B in Mol.-Proz. angiebt, die das Maximum ergibt.

Nr.	Temp.	Komponenten	P_1 und P_2	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	x_m	e- obach
1	50°	Tetrachlorkohlenstoff Aethylacetat	306 mm 280 "	1,10	319	32,5	Z
2	50°	Aethyljodid Aethylacetat	353 " 280 "	1,26	364	22	Z
3	50°	Methylal Schwefelkohlenstoff	588 " 514 "	1,14	704	46	Z
4	50°	Schwefelkohlenstoff Aceton	514 " 343 "	1,50	655	33	Z
5	70°	Toluol Essigsäure	200 " 140 "	1,43	225	27	Z
6	50°	Benzol Alkohol	271 " 220 "	1,23	407	38	L
7	50°	Alkohol Toluol	220 " 93 "	2,36	250	27	L
8	25 4°	Chlorwasserstoff Athan	18,5 Atm 42 "	1,16	59,5	45	Q

Zawidzki prüfte die von ihm bestimmten Kurven an der Formel von Duhem-Margules, und bekam sogar für die Systeme mit Komponenten, die in flüssiger Form assoziiert sind (cursiv gedruckt), gute Übereinstimmung. Bei Nr 5, wo auch der Dampf

¹⁾ Phil Mag [5] 46, 42 (1898) — ²⁾ l c — ³⁾ Zeitschr f phys Chem 29, 14 (1901)

Konow¹⁾ führte die für den gänzlich analogen Fall eines Druck inimums ausgeführten Versuche Roscoes (siehe § 2, IV, 6) als Beweis an, daß die Zusammensetzung solcher Mischungen sich mit der Temperatur ändert. Somit bilden diese Mischungen in Wirklichkeit nicht monovariante Systeme einer Komponente, sondern nur „indifferente Punkte“ in einem System zweier Komponenten, wie Duhem sie später bezeichnet hat¹⁾.

Konow¹⁾ brachte keine Bestimmungen der Dampfphasen zum Beweise seiner Auffassung bei, sondern deduzierte diese nur aus dem Verhalten seiner Wasser-Buttersäuremischung beim Sieden unter konstantem Druck. Er bekam bei 99,5° aus einer Mischung von 4 Mol.-Proz. Säure als endgültigen Dampf eine Mischung mit 6,4 Mol.-Proz., und als rückständige Flüssigkeit Wasser, wiewohl dieses eine viel größere Dampfspannung hat als Buttersäure.

Später hat Winkelmann²⁾ ein paar Bestimmungen der Konzentration des Dampfes beiderseits des Maximums gemacht am System Propylalkohol-Wasser, während Thorpe³⁾ für das System Isopropylalkohol-Wasser die Anhaufung des leichter flüchtigen Alkohols in den flüssigen Rückständen bewies, wenn er längere Zeit Luft durchleitete (ein Prozess, der mit isothermer Destillation gleichwertig ist), wodurch er zu gleicher Zeit bewies, daß die für diese Mischung angenommenen Hydrate keine reelle Bedeutung haben.

Erst in der letzten Zeit sind mehrere Systeme vollständiger studiert worden, so daß dafür die beiden Kurven angegeben werden können. Zuerst geschah dies durch Kuenen, aus dessen Untersuchungen über die Kondensation der Gemische $N_2O + C_2H_6$ ⁴⁾, $C_2H_2 + C_2H_6$ und $CO_2 + C_2H_6$ ⁵⁾ in der Nähe ihrer kritischen Temperaturen auch p, x -Kurven zu konstruieren sind. Wiewohl er auf den Umstand hinweist, daß sich bei den drei Systemen Maxima vorfinden, die bis an die kritische Gegend fortbestehen, hat er diese nicht dargestellt. Auch wäre dafür eine Inter-

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 36. — ²⁾ Wied. Ann. 39, 1. — ³⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 920 (1897). — ⁴⁾ Phil. Mag. [5] 40, 173 (1895). — ⁵⁾ Ibid. [5] 44, 174 (1897). Zusammengefaßt in Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 667 (1897).

polation seiner Versuchsergebnisse nötig, weil er die verschiedenen Mischungen nicht bei derselben Temperatur untersucht hat.

Lehfeldt¹⁾ hat dann zuerst zwei Systeme genau studiert; Zawidzki²⁾ mehrere, während Quint³⁾ ein System mit Maximumdruck in der Nähe der kritischen Gegend ausführlich untersuchte. Eine Übersicht giebt die folgende Tabelle, worin (P_m) den Druck im Maximum, (x_m) die Konzentration der weniger flüchtigen Komponente B in Mol-Proz. angiebt, die das Maximum ergibt.

Nr.	Temp.	Komponenten	P_1 und P_2	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	x_m	Beobachter
1	50°	Tetrachlorkohlenstoff Aethylacetat	306 mm 280 "	1,10	319	32,5	Z
2	50°	Aethyljodid Aethylacetat	353 " 280 "	1,26	364	22	Z
3	50°	Methylal Schwefelkohlenstoff	588 " 514 "	1,14	704	46	Z
4	50°	Schwefelkohlenstoff Aceton	514 " 343 "	1,50	655	33	Z
5	70°	Toluol Essigsäure	200 " 140 "	1,43	225	27	Z
6	50°	Benzol Alkohol	271 " 220 "	1,23	407	38	L
7	50°	Alkohol Toluol	220 " 93 "	2,36	250	27	L
8	25 1°	Chlorwasserstoff Athan	48,5 Atm 42 "	1,16	59,5	45	Q

Zawidzki prüfte die von ihm bestimmten Kurven an der Formel von Duhem-Margules, und bekam sogar für die Systeme mit Komponenten, die in flüssiger Form assoziiert sind (kursiv gedruckt), gute Übereinstimmung. Bei Nr 5, wo auch der Dampf

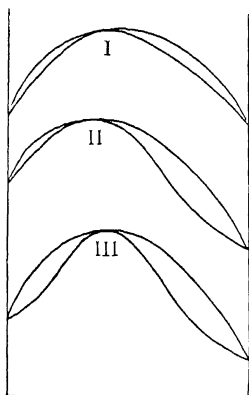
¹⁾ Phil Mag [5] 46, 42 (1898) — ²⁾ l c — ³⁾ Zeitschr f phys Chem 29, 14 (1901)

anomal ist, gelang es nur dann, ziemlich gute Übereinstimmung zu bekommen, wenn der Satz gesondert für einfache und Doppelmolekeln der Essigsäure angewandt wurde.

Quint wandte seine Ergebnisse zur Prüfung mehrerer Punkte der van der Waalsschen Theorie an.

Die Tabelle zeigt, daß — wie zu erwarten — die meisten Systeme, bei denen ein Druckmaximum zur Beobachtung kam, aus Komponenten bestehen, deren Dampfdruckverhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ nicht stark von eins abweicht. In Übereinstimmung hiermit liegen die Maxima ziemlich weit vom Rande, wiewohl alle näher bei A als bei B ($x_m < 50$). Bei den ziemlich kleinen Werten für $\frac{P_1}{P_2}$, die wir hier antreffen, fällt der Einfluß dieser Größe auf die Lage des Maximums nicht sehr ins Auge, da jetzt der verschiedene Grad der Abweichung der Partialdruckkurven noch zu sehr ins Gewicht fällt. Diese Partialdruckkurven weichen bei Nr. 1 und 2 außerst wenig von der Diagonale ab, dadurch ist das Maximum auch sehr schwach; bei 3 und 4 viel mehr, daher ein mehr prononciertes Maximum.

Fig. 13.



In allen angeführten Beispielen ist die Flüssigkeitskurve in allen Punkten konkav. Was die Gaskurve betrifft, finden sich die drei in Fig. 13 verzeichneten Typen Typus I, wobei auch die beiden Teile der Gaskurve ganz konkav sind, kommt bei Nr 1 und 8 vor, Typus II, wobei die Gaskurve zur linken Seite konkav ist, rechts dagegen einen Inflexionspunkt zeigt und konvex an die Ordinatenachse anschließt, vielleicht bei

Nr. 2, 3 und 5, Typus III, wo beide Kurventeile einen Inflexionspunkt zeigen bei Nr 4, 6 und 7

van der Waals¹⁾ hat (für normale Stoffe) die Bedingungen

¹⁾ Kontinuität 2, 159

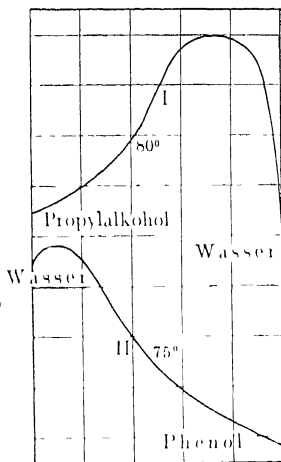
für diese Lagen aus seiner Theorie abgeleitet. Im allgemeinen kann man sagen, daß man, je mehr der Maximaldruck von den Dampfdrücken der Komponenten verschieden ist, von Typus I zu II und III übergeht.

Die Flüssigkeitskurve zeigt in diesen Beispielen stets eine konkave Gestalt. Dasselbe ist auch der Fall bei den meisten übrigen Beispielen, die früher untersucht sind, ohne Bestimmung der Gaskurve, wie bei den folgenden:

Temp	Komponenten	P_1 und P_2 mm	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	x_m	Beobachter
16°	Schwefelkohlenstoff	265	1,59	270	3	Guthrie ¹⁾
	Chloroform	169				
19°	Ather	432	1,52	433	20	"
	Schwefelkohlenstoff	284				
19°	Schwefelkohlenstoff	286	7,0	312	30	Bussy und Buignet ²⁾
	Alkohol	41				
80°	Wasser	353	12,8	359	12	Konowalow
	Buttersäure	27,5				

Daneben giebt es auch Beispiele, wo der eine Ast der Kurve konvex anfängt. Hierzu gehört die Konowalowsche Kurve für Propylalkohol und Wasser (Fig 14 gilt bei 80°). Dieselbe Besonderheit zeigt auch die Kurve für Wasser und Phenol³⁾, z. B. bei 75° (Fig 14). Beide Systeme enthalten aber anomale Stoffe, und dabei ist die Gestalt der Kurve, was Konkavität oder Konvexität betrifft, in hohem Maße von der Molekulargröße abhängig, in der man die Konzentration der Mischungen ausdrückt. So ist die Kurve von Konowalow in

Fig 14



¹⁾ Phil. Mag. [5] 18, 195 (1884) — ²⁾ Compt. rend. 59, 673 (1864) —

³⁾ van der Lee. Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 930 (1900) und Schreinemakers, ibid. 35, 464 (1900)

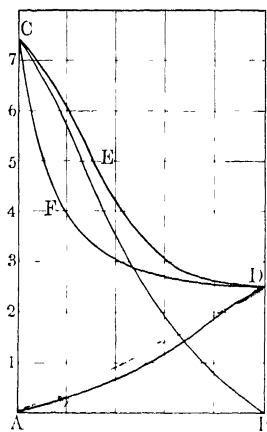
seiner ei enen Zeichnung ganz konkav, weil er mit Gewichtsprozenten rechnet. Über die Möglichkeit von Kurven mit Maximum, die an einer oder an beiden Seiten konvex anfangen, giebt die Theorie von van der Waals Betrachtungen für den Fall normaler Stoffe ¹⁾.

Wie Guthrie zuerst bemerkt hat, sind die Systeme, welche einen Maximumdruck aufweisen, durch Wärmeabsorption und Ausdehnung bei der Mischung in flüssigem Zustande gekennzeichnet. van der Waals kommt für normale Stoffe aus seiner Theorie zu derselben Bedingung.

10. Negative Flüssigkeitskurven.

Im Vorigen betrachteten wir Flüssigkeitskurven, die in ihrem ganzen Verlaufe oberhalb der Geraden, welche die Dampfdrucke der beiden Komponenten verbindet, gelegen waren. Sie resultierten aus Partialdruckkurven, welche ebenso in positivem Sinne

Fig. 15



von derjenigen Diagonale abweichen, die den Verlauf des Partialdrucks für den Fall ausdrücken würde, daß das Raoult'sche Gesetz für alle Konzentrationen gültig bliebe.

Sind dagegen die Partialdrucke immer kleiner, dann liegt die Partialdruckkurve unterhalb der Diagonale. Sie muß aber notwendig an ihrem oberen Ende damit zusammenfallen, und kann also nicht anders als zuerst konkav und später konvex sein, wie die Kurven CB und DA in Fig 15. Wie gering auch die Abweichung sein möge, immer resultiert aus der Summierung der beiden Partialdruckkurven eine Totaldruckkurve, die ganzlich unterhalb der Geraden CD liegt, also eine negative Kurve. Man findet leicht durch graphische Konstruktion, daß bei geringer Abweichung die Flüssigkeitskurve

¹⁾ Siehe Kohnstamm, I c, S 23

über ihren ganzen Verlauf konvex zur Abscissenachse ist, während der Charakter der Gaskurve noch sehr nahe übereinstimmt mit der Hyperbelgestalt (Fig. 2), welche gilt, wenn die Flüssigkeitskurve eine Gerade ist. Vielleicht gehört hierzu das System: Chloroform - Toluol von Linebar ^{er}, bei 35°, doch sind die Daten zu gering an Zahl. Aus den Siedekurven (siehe S. 64) läßt sich ableiten, daß vielleicht auch das System Chloroform und Benzol hierher gehört. Sobald die Abweichung der Partialdruckkurven unterhalb der Diagonalen ein wenig stärker wird, so wird das Ansteigen der Flüssigkeitskurve von *D* aus nur sehr schwach, während sie am Ende bei *C* nahezu zusammenfällt mit der Teildruckkurve für *A*. Ein solcher Fall ist in Fig. 15 gezeichnet, wo $\frac{P_1}{P_2} = 3$ angenommen ist. Die Flüssigkeitskurve wird dadurch am oberen Ende konkav, am unteren konvex. Zu gleicher Zeit nähert sich die Gaskurve am unteren Ende stark der Flüssigkeitskurve.

Ein erstes Beispiel, wobei die Flüssigkeitskurve sehr genau mit Fig. 15 übereinstimmt, bietet das System Ather-Chloroform bei 33° nach Bestimmungen von Kohnstamm und van Dalfsen ¹⁾. Aus Schreinemakers Versuchen ²⁾ läßt sich eine ähnliche Kurve für Aceton-Phenol bei 55° ableiten, und Gerlach ³⁾ fand eine solche bei 100° für Wasser-Glycerin. Weiter werden dazu gewiß viele Systeme aus leicht löslichen Gasen und Wasser oder anderen Lösungsmitteln gehören, siehe S. 47. Und schließlich kommen größere oder kleinere Teile solcher Kurven bei vielen Salzlosungen vor. Denn nach den neueren Untersuchungen von Tammann ⁴⁾, Dieterici ⁵⁾ und Smits ⁶⁾ sinkt der Dampfdruck des Wassers (derjenige des Salzes kann bei Temperaturen unterhalb 100° vollkommen vernachlässigt werden) bei vielen Salzen viel stärker, als der Konzentration der Salze proportional wäre. Daher fängt die

¹⁾ Proc kon Akad Wet Amsterdam 1901, S 156, siehe auch Guthrie, loc — ²⁾ Zeitschr f phys Chem 39, 500 (1902) — ³⁾ Zeitschr anal Chem. 24, 106 (1885), nach Umrechnung auf Mol-Proz — ⁴⁾ Mém Acad Pétersbourg 35, 107 (1887) — ⁵⁾ Wied Annal 51, 500 (1891), 57, 495 (1896), 60, 523 (1897) — ⁶⁾ Zeitschr f phys Chem 39, 385 (1901)

Kurve it einem konkaven Teile, wie CE in Fig. 15, an, wenn C dem Dampfdrucke des Wassers entspricht. Dasselbe läßt sich auch aus den Siedepunktskurven Kahlenbergs¹⁾ und Biltzs²⁾ ableiten (siehe S. 67). Könnten die Kurven genügend weit verfolgt werden, so würden sie bei hoher Salzkonzentration ganz sicher auch einen Teil wie ED aufweisen, da der Dampfdruck bei konzentrierten Salzlösungen äußerst gering wird. Bei 0° bis 100° ist dieser Teil meistens nicht zu realisieren, weil die Lösungen lange zuvor ihren Sättigungsgrad in Bezug auf festes Salz erreichen. Einzelne Salze: Nitrate, $KClO_3$ und $HgCl_2$ machen eine Ausnahme, da hier die Kurve von C aus sofort konvex verläuft, während Smits und Biltz bei Alkalichloriden und Schwefelsäure und Kahlenberg bei vielen Sulfaten in ziemlich kleinen Konzentrationen (unterhalb 1 und 2 Mol.-Proz.) auch zuerst einen kleinen konvexen Anfang gefunden haben. Die interessanten Fragen, welche sich hieran für die Theorien der verdünnten Lösungen knüpfen, sind speciell von Kahlenberg, Smits und Biltz erörtert worden.

11. Kurven mit einem Minimum.

Dafs bei Mischungen zweier Komponenten, deren Flüchtigkeit nicht zu viel verschieden ist, so wenig negative Flüssigkeitskurven aufgefunden sind, liegt wohl an dem Umstand, dafs bei etwas gröfserer Abweichung der Teilkurven von der Richtung der Diagonale die Totaldruckkurve sehr leicht von D aus abzustiegen anfangt wodurch eine Kurve mit einem Minimum entsteht. Dies geschieht begreiflicherweise um so leichter, je mehr P_1 und P_2 sich nähern. Bei volliger Gleichheit dieser beiden Drucke genügt dazu die geringste negative Abweichung der Teildruckkurven.

Es war wieder Konowalow, der zuerst eine Kurve mit einem Minimum auffand, und erkannte, dafs in diesem Punkte Flüssigkeit und Dampf gleich zusammengesetzt sind. Nach dem, was bei den Kurven mit Maximum bemerkt wurde, ist es selbstver-

¹⁾ Journ of phys. Chem. 5, 339 (1901) — ²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 185 (1902)

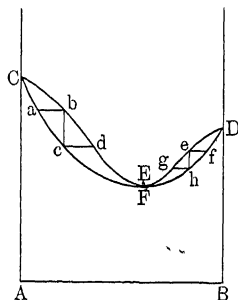
ständig, daß die Gaskurve CFD die in der Fig. 16 verzeichnete Lage haben ufs.

Daraus folgt, daß die Erscheinungen bei der Verdampfung im Gegensatz mit denjenigen stehen, die sich bei den Kurven mit Maximum zeigen. Bei gradueller Verdampfung in gemeinsamem Raume verschieben sich Flüssigkeit und Dampf in der Richtung zum Minimum:

$$e - g, \quad f - h, \quad b - d, \quad a - c.$$

Bei fraktionierter Destillation wird dieser Prozeß vervollständigt und so bekommt man als rückständige Flüssigkeit von beiden Seiten her die Konzentration des Minimums, während durch wiederholte Fraktionierung des kondensierten Dampfes aus Lösungen rechts vom Minimum die reine Komponente B , aus denjenigen zur linken Seite die Komponente A erhalten wird. Die Flüssigkeit im Minimumpunkt verdampft dagegen ohne Änderung ihrer Zusammensetzung und ohne Druckänderung. sie verhält sich also wieder scheinbar einheitlich.

Fig. 16.



Nur sehr wenige Beispiele sind bis jetzt einigermaßen vollständig studiert worden und merkwürdigerweise kommen darunter fast gar keine Systeme vor, die aus normalen Stoffen bestehen. van der Waals¹⁾ meint sogar, daß es ernstlich zu bezweifeln ist, ob ein Minimum bei Gemischen normaler Stoffe jemals vorkommen wird. Die Kurve für Äther und Chloroform (S. 41) scheint jedoch zu beweisen, daß diese Meinung einseitig ist, denn bei diesem System wird voraussichtlich bei Temperaturänderung an der Seite des Chloroforms (bei D) ein Minimum auftreten. Auch ist ein solches von Zawadzki sehr deutlich beim System Aceton-Chloroform beobachtet, wobei Association oder chemische Wirkung vermutlich nicht auftritt.

Die meisten Beispiele, bei denen das Auftreten eines Minimums festgestellt ist, sind jedoch solche, für die auf die eine oder andere

Weise wahrscheinlich gemacht ist oder feststeht, daß darin zwischen den beiden Arten der Molekeln eine Wechselwirkung stattfindet, die zu Druckerniedrigung führt. Bis jetzt sind zweierlei solcher Wirkungen bekannt; erstens die Ionisation und zweitens die Bildung verbundener Molekeln. Die Ionisation, wie sie z. B. bei den wässerigen Lösungen flüchtiger Säuren auftritt, läßt einen größeren oder kleineren Anteil derselben in den Zustand von Ionen übergehen, deren Partialdruck gleich Null gesetzt werden kann; während u. gekehrt auch die Erniedrigung des Partialdruckes des Wassers durch die Vermehrung der Anzahl Teilchen, die eine Folge der Ionisation ist, vergrößert wird. Ebenso erniedrigend wirkt die Bildung verbundener Molekeln, weil im allgemeinen chemische Verbindung mit Erniedrigung des Dampfdruckes Hand in Hand geht. Dieser Umstand kann z. B. seinen Einfluß ausüben bei Mischungen wie Schwefelsäure und Wasser, Essigsäure und Pyridin u. dergl.

Bei allen Mischungen, wo das Auftreten eines Minimums beobachtet ist, wurde — soweit untersucht — stets die Wechselwirkung durch deutliche Wärmeentbindung und Kontraktion bei der Mischung im flüssigen Zustande angedeutet.

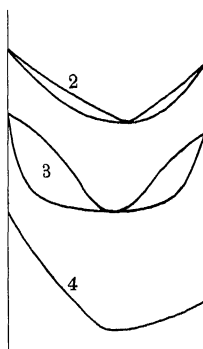
Es seien zuerst die wenigen Beispiele angeführt, für die eine oder beide Kurven völlig bekannt sind.

Nr	Temp.	Komponenten	P_1 und P_2 mm	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	t_m	Beobachter
1	100°	Wasser Ameisensäure	760 740	1,03	585	53	Konowalow
2	35°	Aceton Chloroform	341 293	1,17	248	62	Zawidzki
3	80°	Pyridin Essigsäure	239 206	1,16	85	50	"
4	80°	SO ₂ H ₂ O	3040 355	8,56	0	50	Knietsch ¹⁾

¹⁾ Berl. Berichte 34, 4110 (1901). Die Bestimmungen der Dampfdrucke gehen von 20 bis 100°

In den Beispielen Nr. 1, 2 und 4 haben die beiden Teile der Flüssigkeitskurve CE und ED konvexe Gestalt, von unten gesehen; bei Nr. 3 haben beide einen Inflexionspunkt, jeder Teil für sich etwa die Gestalt wie die Kurve CD , Fig. 15. In Nr. 2 und 3 (siehe Fig. 17) ist auch die Gaskurve bestimmt, welche ganz konvex ist und bei Nr. 3 in ihrem unteren Teile von sehr flacher Gestalt, so daß bereits nahe am Minimum die zugehörige Gaskonzentration sehr stark von derjenigen der Flüssigkeit abweicht. Dasselbe ist auch bei Nr. 4 der Fall, wo das Minimum ganz in der Nähe der Zusammensetzung H_2SO_4 liegt, und die Lösungen zur linken Seite einen Dampf mit großem Überschuß an SO_3 , diejenigen zur rechten Seite (S. 46) einen solchen mit H_2O -Überschuß liefern. Das Minimum ist hier so stark ausgesprägt, und verschiebt sich so wenig mit der Temperatur, daß hierin wohl ein Beweis zu sehen ist, daß flüssiges H_2SO_4 fast¹⁾ ganz aus Molekeln dieser Zusammensetzung besteht. Wäre dies gänzlich der Fall, so wäre jede Hälfte der Kurve 4 eine besondere Kurve mit den Komponenten $SO_3 + H_2SO_4$ und $H_2SO_4 + H_2O$.

Fig. 17.



Zawidzki hat die Formel von Duhem-Margules an Nr. 2 bestätigt gefunden. In Fällen wie Nr. 3 und 4 aber, wo neben Association noch chemische Bindung im flüssigen Zustande auftritt, ist keine einfache Beziehung mehr zu erwarten.

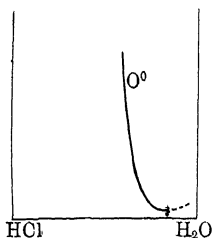
Die übrigen vorhandenen Daten über p, x -Kurven mit Minimum betreffen ausschließlich Gemische von Säuren mit Wasser, und geben wegen der äußerst geringen Größe des Minimumdruckes meistens nur den Teil der Kurve an der Seite der flüchtigsten Komponente.

So hat Roscoe²⁾ die Totaldrucke der Salzsäurelösungen bei 0° gemessen von 23,5 bis 31 Mol.-Proz. HCl , und dafür eine in

¹⁾ Eine mehr eingehende Spekulation über diesen Punkt findet sich bei Sackur, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 81 (1902) — ²⁾ Lieb. Ann. 112, 327 (1859)

ihrem unteren Teile stark konvexe Kurve gefunden (Fig. 18). Das Minimum bei 14 Mol.-Proz. fällt fast mit der x -Achse zusammen, der nach der H_2O -Seite aufsteigende Teil ist unbekannt. Dieselbe Form habe ich¹⁾ für die Dampfdruckkurven von HBr -Lösungen bei -25° bis 0° gefunden. Auch die Teildruckkurve

Fig. 18.



der Salzsäure, die in letzterer Zeit von Allan²⁾, Dolezalek³⁾ und Gahl⁴⁾ gemessen wurde, hat für den Teil zur linken Seite des Minimums genau dieselbe Gestalt, da hier der H_2O -Gehalt im Dampf fast Null ist.

Umgekehrt ist bei den Schwefelsäurelösungen der Totaldampfdruck für Lösungen mit 0 bis 50 Mol.-Proz. SO_3 fast völlig dem partiellen Drucke des Wasserdampfes gleich, welcher von Regnault⁵⁾, Dieterici⁶⁾ und Soret⁷⁾ zwischen 5 und 95° bestimmt ist. Dolezalek und Gahl versuchten beim System $HCl + H_2O$ die Partialdrucke des H_2O , beim System $H_2O + H_2SO_4$ diejenigen des H_2SO_4 , welche praktisch nicht bestimmt sind, mittels der Formel von Duhem aus dem anderen Partialdruck zu berechnen.

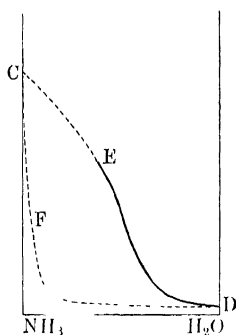
Obschon es schwierig ist, die genaue Lage der Kurve bei solchen außerst geringen Drucken zu bestimmen, läßt sich die Konzentration der Mischung im Minimumpunkt ziemlich leicht feststellen. Roscoe hat sich zu einer Zeit, wo die Bedeutung des Minimums noch im Dunkeln lag, großes Verdienst durch die experimentelle Bestimmung dieser Konzentration an vielen Säurelösungen erworben, indem er bei konstanter Temperatur Luft durchführte, bis sich die rückständige Flüssigkeit nicht mehr änderte. Diese Methode führt sehr rasch zum Ziel und läßt ziemlich große Mengen der gesuchten Lösung übrig bleiben in allen Fällen, wo der Minimumdruck sehr klein ist weil dabei

¹⁾ Rec Trav Chim Pays-Bas 4, 102 (1885) — ²⁾ Journ of Phys Chem 2, 120 (1898) — ³⁾ Zeitschr f phys Chem 26, 327 (1898) — ⁴⁾ Ibid 33 178 (1900) — ⁵⁾ Ann Chim Phys [3] 15 179 (1845) — ⁶⁾ Wied Ann 62, 616 (1897) — ⁷⁾ Zeitschr f angew Chem 1889, S 272.

immer in seiner Nähe Dampf und Lösung sehr stark voneinander abweichen. Alles dieses folgt jetzt sehr leicht aus der Betrachtung von Fig. 16. Später hat man dieselbe Methode zur Bestimmung von Partialdrücken benutzt, indem man ein bekanntes Luft-(oder Knallgas-)volum benutzte und eine der mitgeführten Komponenten analytisch bestimmte (HCl z. B.).

Alle die Gase, deren Lösungen einen Minimumdruck aufweisen, können durch einen Strom eines inerten Gases nicht vollständig ausgetrieben werden. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse wird die Ursache des Druckminimums in der stattfindenden Ionisation gesucht. Doch muß hierbei in Betracht gezogen werden, daß bei geringem Grade der Ionisation das Minimum wegfällt, und ein solches Gas wieder in die Kategorie der austreibbaren tritt. So steht es z. B. mit Gasen wie H_2S , NH_3 , SO_2 und einzelnen Aminen. Hier muß also die Druckkurve der Lösungen von der Seite des

Fig. 19.



Wassers sofort ansteigen, wiewohl sie bei NH_3 und SO_2 nach den Untersuchungen von Roscoe und Ditmar¹⁾, Sims²⁾ und Watts³⁾ doch am unteren Ende, wenigstens bei 0° und wenig höheren Temperaturen, sehr flach verläuft, und daher Ähnlichkeit mit der Kurve für HCl zeigt. Am oberen Ende zeigt sie eine Neigung, konkav zu werden, und falls sie bis zur Verflüssigung des reinen Gases fortgesetzt werden kann, wurde also wohl eine Kurve, wie Fig. 19 skizziert ist, erhalten werden, welche viel Ähnlichkeit mit der Flüssigkeitskurve Fig. 15 zeigt. Die Gaskurve wird hier aber wegen der sehr großen Werte von $\frac{P_1}{P_2}$ sich fast an die Achsen anschließen (Bei SO_2 und HCl besteht insofern ein Unterschied, als die Flüssigkeitskurve durch das Auftreten einer zweiten flüssigen Schicht unterbrochen wird)

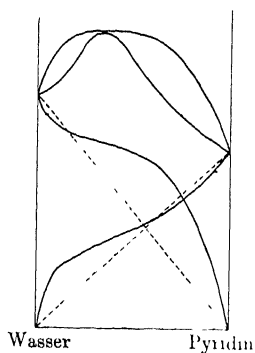
¹⁾ Lieb Ann 112, 319 (1859) — ²⁾ Ibid 118, 315 (1861) — ³⁾ Ibid, Suppl 3, 227 (1865)

12. Kompliziertere Formen der Kurven.

Außer den bis jetzt betrachteten Kurven sind noch kompliziertere Formen derselben denkbar. So würde bei nahezu gleichen Werten für P_1 und P_2 und bei großer positiver Abweichung der Partialdruckkurven von der Richtung der Diagonalen eine Totaldruckkurve resultieren können mit zwei Maxima und einem dazwischen liegendem Minimum, und umgekehrt bei starker negativer Abweichung eine Kurve mit zwei Minima und dazwischen liegendem Maximum. Diese von Ostwald¹⁾ für möglich erachteten Kurven sind nach van der Waals²⁾ wenigstens an realen Stoffen unmöglich, weil dabei nur ein Maximum oder ein Minimum vorkommen kann.

Außerdem ist bei den Partialdruckkurven noch der Fall möglich, daß dieselben teilweise unterhalb, teilweise oberhalb der Diagonale liegen. Im allgemeinen wird dadurch die Totaldruckkurve eine unregelmäßige Gestalt bekommen, teilweise positiv und negativ sein können, und möglicherweise auch ein Maximum neben einem Minimum, oder zwei Maxima mit einem Minimum

Fig 20



oder auch umgekehrt, erlangen. Ein erstes Beispiel solcher Partialdruckkurven hat Zawadzki beim System Wasser-Pyridin angetroffen, das sicher anomal ist, und dessen Verhalten schematisch durch Fig 20 dargestellt wird. Wegen der geringen negativen Abweichung der Partialdruckkurven bleibt hier jedoch die Totaldruckkurve noch über ihren ganzen Verlauf positiv. Das einzige Beispiel einer Kurve mit mehr als einem ausgezeichneten Punkte wurde nach Caubet³⁾ sich bei mehreren Temperaturen am System $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{SO}_2$ vorfinden, was um so mehr befremdet, als vermutlich beide Komponenten im flüssigen Zustande normal

¹⁾ Lehrbuch 2, 2, 618 - ²⁾ Continuitat 2, 19, 20 - ³⁾ Compt rend 131, 108 (1900) und Liquefaction des melanges gazeux. These Paris, Hermann 1901, oder Zeitschr f physik Chemie 40, 257 (1902)

sind. Versucht man aber aus den Daten des Verfassers Isothermen darzustellen, so bekommt man sehr unregelmäßige Flüssigkeitskurven mit zwei Maxima und einem Minimum, während die Gaskurve gänzlich von der dazu passenden Gestalt abweicht. Wahrscheinlich liegen hier also Versuchsfehler vor.

13. Beziehungen der p , x -Kurven zum Chemismus in Dampf und Flüssigkeit

Im Vorigen haben wir — soweit die untersuchten Beispiele dazu Gelegenheit boten — die möglichen Kurvenlagen systematisch betrachtet. Es ist nun für den Chemiker außerordentlich nützlich, sich darüber zu orientieren, inwieweit diese Kurvenlagen etwas aussagen über die Art des Molekularzustandes in Dampf und in der flüssigen Phase

Es ergibt sich nun, daß geradlinige Flüssigkeitskurven mit zugehöriger hyperbelförmiger Gaskurve nur auftreten können, wenn beide Komponenten in beiden Phasen normal bleiben. Positive Flüssigkeitskurven von allerlei Gestalt, einschließlic solcher mit einem Maximum, können aber sowohl bei normalen Komponenten auftreten, als wenn eine oder beide entweder in flüssiger oder auch in gasförmiger Gestalt teilweise associert sind.

Was die negativen Kurven, speciell solche mit einem Minimum betrifft, so sind viel zu wenig normale Mischungen studiert, um mit Sicherheit einen Schluß zu ziehen. Doch scheint wenigstens ein starkes Minimum nur bei solchen Mischungen aufzutreten, deren eine Komponente sich ionisiert, oder wo chemische Bindung im flüssigen Zustande wahrscheinlich ist, während die bekannten Beispiele zeigen, daß Association der Komponenten hierfür nicht im Wege steht. Aus der bloßen Gestalt der Kurven ist also nur wenig Sicheres abzuleiten, und für den Fall des Minimums können mehrere Ursachen zu gleicher Zeit bestehen, zwischen denen aus der Gestalt der Kurve keine Entscheidung zu bringen ist.

Die qualitative Betrachtung der Kurven kann also höchstens einen Fingerzeig für die Natur der Mischungen geben, und quantitative Berechnungen müssen dazukommen, um zu sehen, ob die

beobachteten Kurven sich mit den über die Natur der Mischungen gemachten Annahmen vertragen.

Die Vielseitigkeit der Probleme, die hier vorhanden sind, ist außerordentlich groß, denn es kann, soviel wir wissen:

- a) Ionisation in der flüssigen Phase stattfinden mit der Komponente A oder B oder mit beiden;
- b) Association von A oder B oder beiden stattfinden in der Lösung oder auch im Dampf;
- c) Verbindung in der Lösung oder auch im Dampf;

während überdies a und b , a und c , b und c , und a , b , c zu gleicher Zeit auftreten können.

Je verwickelter der Molekularzustand in Dampf und Lösung ist, desto mehr unabhängige Wege werden nötig sein, erstens um zu plausiblen Annahmen darüber zu gelangen, dann um diese am Verhalten der Mischungen zu prüfen.

Die p, x -Kurven bieten also nur eines der vielen Mittel, die dazu dienen können. Glücklicherweise kann in vielen Fällen über den Molekularzustand der Dampfmischung durch Analyse, Dichte u. s. w. Auskunft erhalten werden, so daß die hauptsächlichste Schwierigkeit in der Bestimmung des Molekularzustandes der flüssigen Mischungen liegt.

Hierfür hat man nun bis jetzt nur Wege gefunden, die aus der Theorie der verdünnten Lösungen abgeleitet sind, und demgemäß auch nur für solche zutreffen.

Die Duhem-Margules'sche Beziehung kann wohl dazu dienen, um den Partialdruck einer Molekelgattung im Dampfe zu berechnen, wenn der andere bekannt ist, und kann eventuell dazu mit Vorteil benutzt werden, wenn die direkte Bestimmung unmöglich ist (siehe S 46) — sie lehrt uns aber nichts über den Zustand der Lösung, die den Dampf aussendet

Mithin ist die Beurteilung des Zustandes der flüssigen Mischungen anomaler Stoffe bei mittleren Konzentrationen noch immer ein unzugängliches Problem, aber es wird hoffentlich die weitere Entwicklung der Theorie von van der Waals den Weg zur Lösung eröffnen. Dieser Weg kann aber noch sehr lang sein.

Was nun die verdünnten binären Lösungen betrifft, so haben die ausgedehnten Untersuchungen über Ionisation, Association und Verbindung in den Lösungen, welche durch die Theorie der verdünnten Lösungen veranlaßt worden sind, sich auch mit der Betrachtung der Verhältnisse zwischen Lösung und Dampf beschäftigt.

Die Fälle, bei denen dies in größerem Umfange statt gefunden hat, sind die der wässerigen Lösungen von Elektrolyten, wo die Dampfdruckerniedrigung des Wassers als Mittel benutzt worden ist, um den Ionisationsgrad zu bestimmen. Die verfeinerten Methoden der letzten Zeit (siehe S. 41) haben jedoch sogar in diesem vielbetretenen Gebiete gezeigt, daß die Schlussfolgerungen, welche man aus der Dampfdruckkurve für den Zustand des gelösten Stoffes abzuleiten wunschte, noch lange nicht feststehen.

Diese Kategorie ist nun der einfachst mögliche Grenzfall, weil praktisch nur die eine Komponente im Dampf anwesend ist. Über die weit interessanteren Fälle, wo beide Komponenten im Dampf vorkommen, sind erst in der letzten Zeit einige Versuche angestellt worden.

Hierzu gehört die Untersuchung von Allan¹⁾ über die Partialdruckkurve der Salzsäure in ihren wässerigen Lösungen, welche zu dem unbefriedigenden Resultate führte, daß die Abweichungen vom Henryschen Gesetz nicht durch den gewöhnlich angenommenen Ionisationsbetrag erklärt werden konnten. Speziell für Lösungen von NH_3 und Aminen, wo neben Ionisation auch Hydratierung auftreten kann, sind diese Fragen von verschiedener Seite studiert, so von Hantzsch und Sebaldt²⁾, Gaus³⁾, Goldschmidt⁴⁾, während Hantzsch und Vagt⁵⁾ dabei auch CO_2 und Brom und Jod betrachteten. Es wurde dabei versucht, aus der Änderung des Teilungskoeffizienten des betreffenden Gases zwischen Lösung und Dampf, entweder durch Änderung der Temperatur, der Konzentration oder des Lösungsmittels,

¹⁾ Journ. of Phys. Chem. 2, 120 (1898) — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 258 (1899) — ³⁾ Zeitschr. anorgan. Chem. 25, 236 (1900) — ⁴⁾ Ibid. 28, 97 (1901) — ⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 705 (1901)

über die Konstitution dieser Lösungen Schlüsse zu ziehen. Die Resultate sind jedoch noch sehr unsicher.

Noch verwickelter wird die Sache, wenn zu gleicher Zeit Gleichgewichte im Dampf auftreten. Wohl hat Nernst¹⁾ gezeigt, wie man diese einfach behandeln kann, wenn an seinen „Verteilungssatz“ annimmt, nach welchem für jede Molekulargattung bei konstanter Temperatur ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen Lösungsmittel und Gasraum obwaltet, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekelgattungen. Dieser Satz wäre auch gültig, wenn zwischen den verschiedenen Molekeln chemische Wirkung stattfindet. Leider hat sich seine Untersuchung auf einen Fall beschränkt, nämlich an verdünnten Lösungen von Essigsäure in Benzol, und er hat nur gezeigt, daß die Proportionalität in diesem Falle zwischen einfachen Molekeln der Essigsäure im Dampf und in der Lösung besteht, und selbst unterlassen zu prüfen, ob der anwesende Maximaldruck²⁾ herauskommt, wenn man auch die Doppelmolekeln in Betracht zieht.

Weitere Bestätigungen dieses wichtigen Satzes an anderen Systemen, die ähnliche Gleichgewichte zeigen, liegen nicht vor³⁾. Auch ist bis jetzt der Satz nicht einmal an Systemen geprüft, wo mit Sicherheit chemische Verbindung zwischen den beiden Komponenten im Dampf eintritt; das ist um so mehr zu bedauern, da in allen diesen Fällen eine Beziehung zwischen den Gleichgewichtskonstanten im Dampf und in der Lösung und den Löslichkeitskoeffizienten der verschiedenen Molekulargattungen⁴⁾ bestehen muß.

Nur für ein einziges derartiges System sind Dampfdruckkurven bestimmt, nämlich für die Gemische aus Methyläther und Salzsäure. Friedel⁵⁾ entdeckte, daß hierbei eine einheitlich verdampfende Flüssigkeit auftritt, die bei 2° etwa die Zusammen-

¹⁾ Zeitschr f physik. Chemie 8, 129 (1891) -- ²⁾ Weil Nernst alle Drucke nur aus anderen Beobachtungen berechnet hat, ist der ganze Beweis seines wichtigen Satzes sehr dürftig -- ³⁾ So hat Cundall bei seinen Versuchen über die Dissociation des N_2O_4 in mehreren Lösungsmitteln (Journ Chem Soc 1891, S 1076) dem Dampf keine Aufmerksamkeit gewidmet -- ⁴⁾ Nernst, Zeitschr f physik. Chem 8, 137 (1891) und Ostwald, Lehrbuch 2, 2, 603 -- ⁵⁾ Bull Soc Chim [2] 24, 160, 241 (1875)

setzung $1,2(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ hat, während er aus dem Verhalten des Dampfes schloß, daß darin teilweise eine Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ enthalten ist. Wegscheider¹⁾ bekräftigte diese Annahme durch eine Umrechnung von Friedels Dampfdichtebestimmungen. Kuenen²⁾ hat nun jüngst Versuche über die Kondensation der Gemische beider Gase gemacht, woraus sich entnehmen läßt, daß bei allen zugänglichen Temperaturen negative Flüssigkeitskurven mit einem stark ausgesprochenen Minimum bestehen. Eine Untersuchung über die Dissociationsverhältnisse in koexistierender Flüssigkeit und Dampf steht aber noch aus.

Derartiger Beispiele giebt es eine große Anzahl, speciell in der anorganischen Chemie. Es sind darunter Flüssigkeiten wie S_2Cl_2 , Se_2Cl_2 , Se_2Br_2 , NOCl , NOBr , $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$, welche bei niedrigen Temperaturen vollkommen undissoziiert sind, und bei denen die Anwesenheit einer chemischen Verbindung auch wohl bei den höheren Temperaturen feststeht, wo sie teilweise im flüssigen sowohl als im dampfförmigen Zustande dissociert sind. Für solche ist die nähere Untersuchung der Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf erwünscht, um Kenntnis über den Grad der Zersetzung in den koexistierenden Phasen zu bekommen.

Daneben giebt es andere Mischungen, wobei eine beständige Verbindung in flüssiger Form nie erhalten wurde und wo die Existenz einer solchen nur als wahrscheinlich erachtet wird. Hier würde eine Untersuchung der Beziehungen zum Dampf Material für die Entscheidung liefern können, ob eine oder vielleicht mehrere Verbindungen darin enthalten sind. Hierzu gehören Flüssigkeiten, wie BrCl , JCl , NOCl_2 , NOCl_3 , NOBr_3 , SCl_2 , SCl_4 , SBr_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$, und allerlei geschmolzene Verbindungen, die bereits in fester Form einen ganz oder teilweise dissocierten Dampf geben, wie PCl_5 , NH_4HS , NH_4CN , PH_3Cl , PH_3Br , $\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_6$.

Das ganze Heer solcher Verbindungen¹⁾ ladet also zur Unter-

¹⁾ Monatsh. f. Chemie 20, 320 (1899) — ²⁾ Zetschr. f. physik. Chemie 37, 485 (1091) — ³⁾ Einen umfassenden Überblick über dieselben giebt Abegg in seiner „Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen“ Christiania 1902.

suchung ein, teils um durch Anwendung des Nernstsche Satzes auf die Mischungen it kleinen Konzentrationen Aufschluß über den Molekularzustand der Flüssigkeit zu erlange , teils um durch die Untersuchung der ittleren Konzentrationen Material zur Prüfung an einer späteren Theorie für nicht verdünnte Lösungen anomaler Stoffe beizubringen.

Es ist jedoch nützlich, hervorzuheben, daß in qualitativer Hinsicht keine anderen Erscheinungen, also keine anderen Druckkurven zu erwarten sind als solche, die auch für Mischungen gelten, wo weniger Sicherheit besteht, daß darin che ische Verbindungen i Zustände teilweiser Dissociation vorliegen.

Insbesondere sei auf zwei Umstände Nachdruck elegt, die bezüglich der jetzt betrachteten Flüssigkeiten lange verkannt wurden, nämlich: 1. auf die vollständige Kontinuirlichkeit der p, x -Kurven bei konstanter Temperatur, und ebenso der gleichwertigen t, x -Kurven bei konstantem Druck; 2. auf die Ungültigkeit der unveränderten Verdampfung als Beweis für eine chemische Verbindung.

Was den ersten U stand betrifft, so hatten die Untersuchungen über die Dissociation fester Verbindungen (wie CaCO_3 , Salzhhydrate u. s. w.) zur Zeit, als die Phasenregel noch nicht erkannt war, die begreifliche Erwartung geweckt, daß vielleicht auch bei Flüssigkeiten Verbindungen durch einen konstanten Dissociationsdruck von Mischungen zu unterscheiden wären. Bei mehreren der genannten Flüssigkeiten war ein solcher konstanter Druck, unabhängig von der Zusammensetzung, nicht gefunden¹⁾. Der einzige Fall, worin man gemeint hatte, einen konstanten Druck bei wechselnder Zusammensetzung zu beobachten, nämlich bei NOBr_3 , wurde von mir beseitigt²⁾. Am kräftigsten wurde schliesslich der Gedanke an die Möglichkeit wohl durch Debray³⁾ selbst widerlegt, als er zeigte, daß sogar eine so ausgesprochene chemische Verbindung wie CuO , im geschmolzenen Zustande, den Sauerstoff bei Druckverminderung kontinuierlich entweichen laßt,

¹⁾ Siehe meine Abhandlung La dissociation des composés liquides et la loi de Debray. Rec Tr. Chim Pays-Bas 4, 355 (1885) — ²⁾ l c , S 359 und 382 — ³⁾ Compt rend 99, 583, 688 (1884)

sich also ebenso verhält wie eine Gaslösung, wo an gar keine chemische Bindung annimmt.

Experimentell würde die Frage natürlich nie zu erledigen gewesen sein, solange nicht alle denkbaren Systeme zweier Komponenten untersucht waren. Von molekulartheoretische Gesichtspunkte ist es aber leicht begreiflich, daß Mischungen zweier Komponenten, die eine dissociabele Verbindung eingehen können, bei konstanter Temperatur eine kontinuierlich verlaufende Druckkurve geben müssen. Denn mischt man die beiden Komponenten, so wird sich bei konstanter Temperatur in jedem Mischungsverhältnisse diejenige Menge der Verbindung bilden, die mit seinem Dissociationsgesetz übereinstimmt, und beim Durchlaufen der Mischungsreihe wird der innere Zustand der Mischung sich kontinuierlich ändern. Daher ist die innere Zusammensetzung durch das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten eindeutig bestimmt, und so wird jede Mischung auch einen bestimmten Dampf liefern und es wird sowohl die Zusammensetzung, wie der Druck desselben bei kontinuierlicher Änderung des Mischungsverhältnisses sich auch kontinuierlich ändern.

Noch besser und sicherer lassen sich die Resultate der experimentellen Forschungen zu einem allgemein gültigen Satze vom Standpunkte der Phasenlehre formulieren. Alle die betrachteten Systeme sind nämlich von diesem Gesichtspunkte aus¹⁾ Systeme zweier Komponenten, wobei die innere Verteilung auch im kompliziertest denkbaren Falle, daß Ionisation, Association und mehrere chemische Verbindungen zu gleicher Zeit anwesend sind, von selbst zu Stande kommt, weil vorausgesetzt wurde, daß es sich um wirkliche Gleichgewichte handelt. Die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf sind dann als zweiphasiges Gleichgewicht divariant²⁾. Wählt man dafür p und t als un-

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 16 bis 20 — ²⁾ Als historische Bemerkung kann es vielleicht interessieren, mitzuteilen, daß ich in der genannten Abhandlung zuerst durch die Betrachtung der Verdampfung dissociabler Flüssigkeiten zu der Einsicht gelangte, daß der gemeinschaftliche Charakter dieser Systeme im Umstand gelegen war, daß die untersuchten Verbindungen mit ihren Dissociationsprodukten immer nur eine flüssige Mischung und ein Dampfgemisch bilden. Dadurch wurde ich zur Untersuchung der

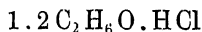
abhängige Veränderliche, dann muß es bei konstanter Temperatur eine bestimmte Beziehung zwischen p und x_1 sowohl als zwischen p und x_2 geben. Die Art und der geringere oder größere Betrag der chemischen Wirkung in Dampf und Lösung können nur die explizite Form dieser beiden Beziehungen beeinflussen.

In zweiter Linie muß man sich klar werden über die Bedeutung der ausgezeichneten Punkte, die in den kontinuierlichen Kurven auftreten können. Im Falle, daß chemische Bindung vorliegt, haben wir bereits oben gesehen, daß der ausgezeichnete Punkt wahrscheinlich wohl ein Minimum sein wird. Die Flüssigkeit, die dem Minimum entspricht, verdampft einheitlich. Dieser Umstand hat ebenso begreiflicherweise in früherer Zeit zu der Meinung geführt, daß eine solche Flüssigkeit als chemische Verbindung aufzufassen sei. Nun hat bereits Roscoe durch seine Untersuchungen über die Gemische von Wasser mit Säuren bewiesen, daß die einheitlich verdampfende Mischung für jede Temperatur bei einer anderen Konzentration gefunden wird. Er zieht daraus den richtigen Schluß, daß sie also nicht als eine einheitliche chemische Verbindung aufgefaßt werden müssen. In diesen Beispielen ist der Dampf unverbunden, und es konnte der Beweis nicht geliefert werden, ob eine oder mehrere teilweise dissociierte Verbindungen in der flüssigen Mischung anwesend sind. Aber auch in denjenigen Fällen, wo die Existenz einer Verbindung wohl sicher ist, weil sie sogar in Dampfform teilweise besteht, braucht darum noch nicht das Minimum mit der Konzentration dieser Verbindung zusammenzufallen. Denn Verbindung und ihre Komponenten werden im allgemeinen verschiedene Flüchtigkeit besitzen, und daher wird nur ausnahmsweise die

Lösungen von NH_4Br in NH_3 (ohne Wasser) gebracht, wobei ich zuerst erkannte, daß das Auftreten eines vom Zersetzungsgrad unabhängigen Druckes (in der jetzigen Sprache ein monovariantes System) durch die Ausscheidung eines festen Körpers bedingt wird. So kam ich im Jahre 1885 experimentell zur Einsicht, daß der Grad der Veränderlichkeit eines Systems von der Anzahl seiner Erscheinungsformen abhängig ist. Van der Waals machte mich darauf aufmerksam (siehe Heft I, S. 7), daß diese Einsicht durch den Phasenbegriff von Gibbs stark vereinfacht wurde, und daß die genannte Abhängigkeit bereits in dessen Phasenregel klar formuliert war.

Gleichheit der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit, welche im Minimum notwendig ist, für diejenige Konzentration eintreten, welche mit der Zusammensetzung der Verbindung übereinstimmt. Diese Gleichheit würde dann voraussichtlich doch wieder bei Änderung der Temperatur verschwinden.

So hat Friedel auch bei seinem Beispiel für die bei -20° einheitlich verdampfende Flüssigkeit die Zusammensetzung



gefunden, und er bemerkt, daß dieselbe sich ebenso, wie bei den Beispielen von Roscoe, mit der Temperatur ändert. Es läßt sich jedoch erwarten, daß, je geringer die Dissociation der Verbindung in der Lösung und je größer der Unterschied ihrer Flüchtigkeit im Vergleich zu derjenigen ihrer Komponenten ist, desto eher sich die Lage eines eventuellen Minimums der Zusammensetzung der Verbindung nähern und dabei konstant bleiben wird. Unter den wenigen untersuchten Beispielen trifft dies bei niedrigen Temperaturen (S. 45) bei der Schwefelsäure zu. Nach Marignac¹⁾ und Roscoe²⁾ bleibt diese Sachlage sogar bis zum Siedepunkte (338°) fortbestehen, denn die dort destillierende Flüssigkeit enthält nur 1,3 Proz. H_2O mehr, als der Formel H_2SO_4 entspricht.

III. Gleichgewichte bei konstantem Druck.

1. Ableitung der t, x -Kurven

Nicht weniger wichtig als die p, x -Kurven bei konstanter Temperatur sind die t, x -Kurven bei konstantem Druck. Die Kenntnis der letzteren hat sogar für die Praxis des Chemikers noch einigermaßen größeren Nutzen, weil er viel mehr gewohnt ist, bei konstantem Druck als bei konstanter Temperatur binäre Gemische zu destillieren, und also die Kenntnis der t, x -Kurven bei konstantem Druck dazu zu verwerten ist.

¹⁾ Ann Chim Phys [3] 39, 184 (1853) — ²⁾ Lieb Ann 116, 212 (1860)

Auch ist die Bestimmung einer solchen Kurve bei atmosphärischem Druck durch die Einführung des Beckmannschen Siedeapparates¹⁾ sehr zuverlässig geworden. Was an damit besteht, sind die Siedepunkte als Funktion der Zusammensetzung des flüssigen Gemisches. Ein hinderlicher Umstand dabei ist jedoch die Änderung des atmosphärischen Druckes während der Versuchsreihe. Für genaue Bestimmungen ist daher ein Druckregulator nötig, wozu in der Nähe des atmosphärischen Druckes der Manostat von Smits²⁾ sehr zu empfehlen ist. Für Siedepunktsbestimmungen bei niedrigeren oder höheren Drucken sind spezielle Methoden nötig, die nur in wenigen Fällen bis jetzt benutzt sind. Ebenso wie bei den Versuchen bei konstanter Temperatur ist zur völligen Kenntnis des Verhaltens der Gemische außerdem die Zusammensetzung der Dampfgemische nötig, die bei den verschiedenen Temperaturen mit den flüssigen Gemischen koexistieren. Man kann diese natürlich leicht durch Destillation bei konstantem Druck bekommen, vorausgesetzt, daß man — wegen der Änderung der Zusammensetzung während der Destillation — nur einen kleinen Teil der Flüssigkeit verdampfen läßt. Carveth³⁾ hat eine sinnreiche Methode erdacht, um den Dampf durch die Bestimmung seines Kochpunktes ohne Überdestillieren zu analysieren, was bisweilen gute Dienste leistet. Im allgemeinen sind jedoch sehr selten t, x -Kurven für den Dampf bestimmt worden.

Es besteht nun eine sehr einfache angenäherte Beziehung zwischen den p, x -Kurven bei konstanter Temperatur und den t, x -Kurven bei konstantem Druck, die leicht auf graphischem Wege abzuleiten ist. Wir wählen dazu als erstes Beispiel die p, x -Kurven von Fig. 2. In Fig. 21 sind einige dieser p, x_1 - und p, x_2 -Kurven für eine Reihe von Temperaturen t_1 bis t_n verzeichnet, die mit gleichen Differenzen aufeinander folgen und so gewählt sind, daß der obere Endpunkt a der Kurven für die

¹⁾ Für Gemische, deren beide Bestandteile flüchtig sind, empfiehlt sich eine Änderung von Orndorff und Cameron, Amer. Chem. Journ. 17, 517 (1895). — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 39 (1900). — ³⁾ Journ. of phys. Chem. 3, 197 (1899).

niedrigste Temperatur und der untere Endpunkt b der Kurven für die höchste Temperatur demselben Drucke korrespondieren, der durch die horizontale Linie ab angegeben wird. Alle Kurven

Fig. 21.

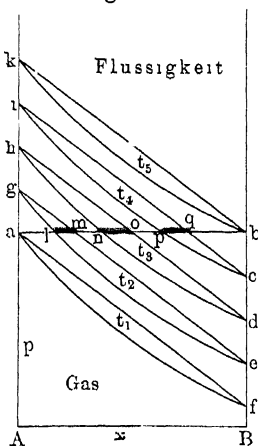
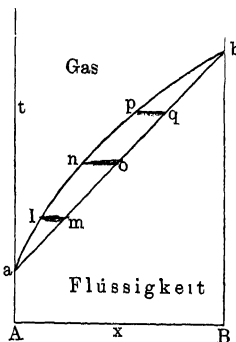


Fig. 22.



für die zwischenliegenden Temperaturen t_2, t_3, t_4 werden daher in zwei Punkten l und m, n und o, p und q geschnitten, diese geben die Konzentrationen der Dampf- und Flüssigkeitsphasen an, welche bei diesen Temperaturen den gleichen Gleichgewichtsdruck zeigen, wie ihn die Komponenten A und B resp. bei t_1 und t_5 aufweisen. Steigen nun die Dampfdrucke beider Komponenten für gleiche Temperaturdifferenzen um denselben stets gleichen Betrag, so wurden die Abstände bc, cd u. s. w. und ag, gh u. s. w. alle einander gleich und die Geraden af, ge u. s. w. parallel sein. Dann waren auch die Stücke am, mo, oq einander gleich, und wenn man die durch m, o, q gegebenen Konzentrationen der flüssigen Phase als Funktion der Temperatur darstellte, würde man die Gerade $am o q b$ der Fig. 22 erhalten¹⁾. Ebenso wurden die Punkte l, n, p der Gaskurven die t, x -Kurve $al n p b$ Fig. 22 geben, welche ganz konkav zur Abscissenaxe liegt

¹⁾ Sydney Young hat viele Berechnungen ausgeführt [Journ. Chem. Soc. 83, 68 (1903)], über den Grad der Abweichung von der geraden Siedepunktslinie bei vielen binären Gemischen, mittels Formeln, wozu die Eigenschaften der Komponenten figurieren. Sie scheinen mir sehr willkürlich

Nun sind die geachten Voraussetzungen nie Wirklichkeit. Zuerst steigen die Dampfdrucke in der stärker mit gleicher Temperaturzunahme, also ist $bc > cd > de > ef$ und ebenso an der Seite von A . Also müßten die Kurvenpaare für t_2, t_3, t_4 , wenn sie gleichen Temperaturdifferenzen entsprechen sollten, alle etwas niedriger liegen als in Fig. 21. Dadurch würden alle Punkte l, m u. s. w. etwas nach links verschoben. Die Gerade $aogb$ in Fig. 22 würde sich dadurch in eine etwas konkave Kurve umändern, die Gaskurve ab würde sich ebenso etwas stärker krümmen.

In zweiter Linie ist die Steigerung der Dampfdrucke von A nicht derjenigen von B gleich, und wird im allgemeinen bei A (Substanz mit dem größten Dampfdruck) auch stärker sein. In diesem Falle müßten die auf folgenden Kurven von der A -Seite etwas stärker steigen, als in Fig. 21 verzeichnet, wodurch die Schnittpunkte mit ab ein wenig nach rechts sich verschieben würden, und damit ebenso die t, x -Kurven in Fig. 22.

In dritter Linie werden die folgenden p, x -Kurvenpaare, die in Fig. 21 vollkommen gleichförmig gezeichnet wurden, bei Temperaturänderung in geringerem oder größerem Maße ihre Gestalt ändern, was auch wieder ihren Einfluß auf die Lage der Punkte, mit denen Fig. 22 konstruiert ist, haben wird.

Doch werden alle diese Abweichungen geringfügig bleiben, solange die Temperaturen t_1 und t_2 , also die Siedepunkte der Komponenten bei dem gewählten Drucke, nicht zu weit auseinander liegen. Für diesen Fall kommt man also zur Regel¹⁾, daß die allgemeine Gestalt der t, x -Kurven für einen bestimmten Druck in großen Zügen übereinstimmt mit derjenigen der p, x -Kurven im Temperaturgebiete, das diesem Drucke entspricht. Was ihre Lage betrifft, so bekommt man sie, wenn man die p, x -Kurven eine Drehung von 180° um die Abscissenaxe machen läßt.

Diese Beziehung wird weiter bestätigt durch folgende Beispiele. In Fig. 23 sind einige p, x -Kurven von der in Fig. 6 ge-

¹⁾ Siehe eine Ausnahme, S. 67

gegebenen Gestalt gezeichnet und da it die Siedepunktskurven der Fig. 24 für den Druck ab konstruiert. Auch hier konstatieren wir die doppelte Umkehrung, dafs die p, x -Kurven von A nach B absteigen, die t, x -Kurven dagegen ansteigen, und dafs, wäh-

Fig. 23.

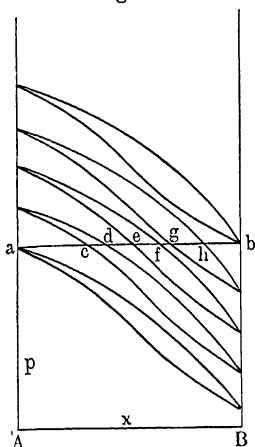


Fig. 24.

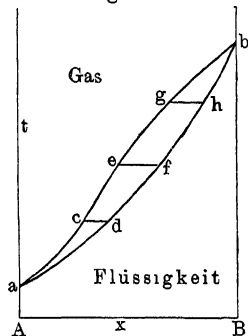


Fig. 25.

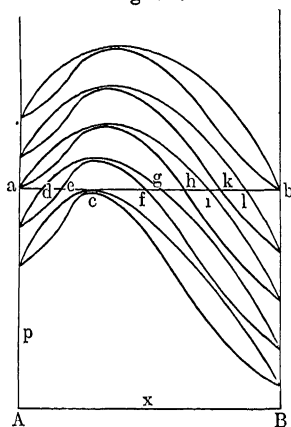


Fig. 27.

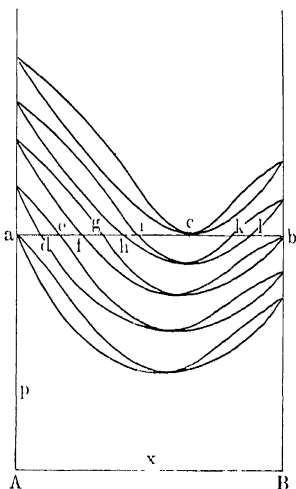


Fig. 26.

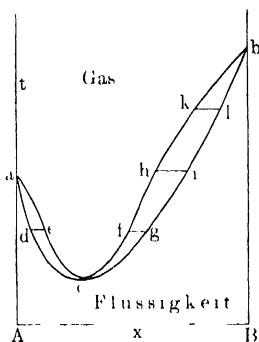
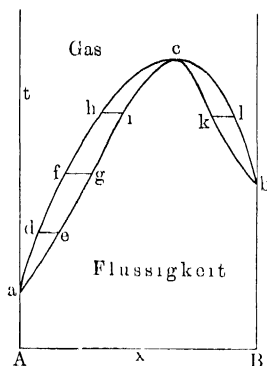


Fig. 28.



rend bei ersteren die Gaskurve unten liegt, diese bei letzteren sich oben befindet. Weiter ist auch hier die allgemeine Gestalt dieselbe, sogar findet sich der Inflexionspunkt in der Gaskurve wieder.

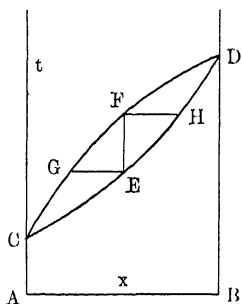
Ebenso können die Fig. 25 bis 28 (a. v. S.) zeigen, wie man aus p, x -Kurven mit einem Maximum Siedepunktskurven mit einem Minimum und um ekehrt bekommt, bei denen sich wieder die Gaskurve oben befindet.

2 Steigende Siedepunktskurven.

Wir wollen jetzt zuerst sehen, wie an das Verhalten solcher Gemische, die steigende Siedepunktskurven geben, aus der Figur abliest. Es seien Temperatur und Konzentration einer flüssigen Mischung durch E (Fig. 29) gegeben. Wir bewirken durch Wärmezufuhr bei konstante Druck eine geringe Verdampfung.

Der erstgebildete Dampf hat die Zusammensetzung des Punktes G , ist also reicher an A . Deshalb wird die flüssige Phase ihre Zusammensetzung in der Richtung von B ändern und damit wird ihr Siedepunkt steigen. Bei fortgesetzter Verdampfung steigt also der Siedepunkt und verschiebt sich der Punkt, welcher

Fig. 29.



die flüssige Phase darstellt, von E nach H . Zu gleicher Zeit durchläuft der Dampf die Zustände von G bis F . Wenn Dampf und Flüssigkeit in einem Raume miteinander in Berührung bleiben, wird zuletzt bei der Temperatur, die den Punkten F und H entspricht, die Flüssigkeit total in Dampf übergegangen sein, von derselben Zusammensetzung wie die ursprüngliche Flüssigkeit. $E'F$ stellt also das Siedepunktsintervall einer Mischung dar, die unter konstantem Drucke verdampft und dabei fortwährend mit dem Dampfe in Berührung bleibt.

Ganz anders wird der Verlauf sein, wenn man den entwickelten Dampf stets wegführt, sei es durch einen Luftstrom, sei es durch Destillation. Nach dem, was wir über diesen Punkt früher bei der Betrachtung der p, t -Kurven gesagt haben (S. 18), sieht man leicht, daß auf diese Weise die Flüssigkeit sich nicht von E zu H , sondern von E zu D verschiebt, und daß man umgekehrt durch Kondensation der Dampfportionen und wiederholte Destillation derselben, mit dem Dampf zuletzt zum Punkte

C elangt. Daher wird es bei der Kurvenlage Fig. 29 möglich sein, durch wiederholte fraktionierte Destillation jede Mischung vollkommen in die beiden Komponenten zu zerlegen. Diese Operation wird desto rascher von statten gehen, je mehr die beiden Kurven voneinander abweichen, und wird daher i mer in der Nähe der beiden Endpunkte am meisten Schwierigkeit bieten.

Aus der Fig. 29 wird auch deutlich, welchen Einfluss die Abkühlung des Dampfes hat, wie sie bei der fraktionierten Destillation durch Aufsätze von allerlei Konstruktion bewirkt wird. Geht an z. B. von einer Flüssigkeit *H* aus, so bekommt man zuerst den Dampf *F*. Würde man diesen bis zu *E* abkühlen, so wäre er ganz kondensiert, der zuletzt übrig bleibende Dampfrest hätte dann die Zusammensetzung des Punktes *G*. Also kann im äußersten Falle durch die stärkst mögliche Abkühlung des Dampfes in einer Destillation aus einer Flüssigkeit *H* ein kleiner Anteil des Dampfes *G* abdestilliert werden. Bei etwas starker Abweichung der beiden Kurven kann der Punkt *G* sehr in der Nähe der *A*-Axe zu liegen kommen und auf diese Weise durch einfache Destillation der flüchtigste Bestandteil fast rein bekommen werden.

Brown¹⁾ hat zuerst an der Hand von Versuchen über die Destillation von Gemischen aus C_6H_6 und CS_2 und anderen Flüssigkeitspaaren die vorliegenden Gesetze untersucht. Er kam zu dem Resultat, daß bei Abkühlung des Dampfes bis zu einer bestimmten Temperatur die Zusammensetzung des Destillates übereinstimmt mit der desjenigen Dampfes, wie er durch die flüssige Mischung geliefert wird, die bei der betreffenden Temperatur siedet. Durch die jetzt gegebene graphische Darstellung ist dieses Resultat selbstverständlich. Auch laßt sich leicht ableiten, daß die Abtrennung der flüchtigsten Komponente noch besser und in größerer Masse gelingt, wenn man durch einen längeren Aufsatz²⁾ den Dampf successiv teilweise kondensiert. Wie man hierbei am vorteilhaftesten verfährt, wird von der relativen Lage der beiden Kurven abhängen¹⁾

¹⁾ Journ Chem Soc 39, 517 (1881) — ²⁾ Sydney Young hat den Nutzeffekt verschiedenartiger Aufsätze studiert [Journ chem Soc 75, 679 (1899)] — ³⁾ Eine mathematische Behandlung der fraktionierten Destillation

Nr.	A	B
1	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol ^{1) 18)}
2	Methylalkohol	Äthylalkohol ¹⁾
3	Chloroform	Benzol ^{1) 8)}
4	Schwefelkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff ⁴⁾
5	"	Benzol ⁵⁾
6	Aceton	" ^{1) 6)}
7	"	Äthylalkohol ⁷⁾
8	Äthylalkohol	Wasser ²⁾
9	Äther	Methylalkohol ^{1) 8)}
10	"	Äthylalkohol ^{2) 8)}
11	"	Aceton ²⁾
12	"	Benzol ⁴⁾
13	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff ²⁾
14	Hexan	Benzol ^{9) 13)}
15	Stickstoff	Sauerstoff ¹⁰⁾
16	Wasser	Glycerin ¹¹⁾
17	Aceton	Wasser ^{2) 5)}
18	Monochlorbenzol	Monobrombenzol ¹²⁾
19	Benzol	Toluol ¹³⁾
20	Toluol	Äthylbenzol ¹⁴⁾
21	Hexan	Octan ¹⁴⁾
22	Äthylacetat	Äthylpropionat ¹¹⁾
23	Acetaldehyd	Paraldehyd ¹⁴⁾

Es sind in den letzten Jahren, zumal aus Bancrofts Laboratorium mehrere Bestimmungen von steigenden Siedekurven her-

ist jedoch sehr schwierig, weil es an einer einfachen Beziehung zwischen den beiden Siedekurven fehlt. siehe Kohnstamm, Dissertation, S. 200 u. Rayleigh, Philos Mag, Nov 1902 Eben deshalb kann eine empirische Regel, wie die von Sydney Young gefundene [Journ Chem Soc 81, 752 (1902)] nur in einzelnen Fällen zutreffen. Dieselbe lautet: das Gewicht des Destillates, welches unterhalb derjenigen Temperatur übergeht, die zwischen denen der beiden Komponenten in der Mitte liegt, ist gleich dem Gewichte der niedrigst siedenden Komponente.

¹⁾ Haywood, Journ Amer Chem Soc 21 994 (1899) — ²⁾ Haywood, Journ of Phys Chem 3, 317 (1899) — ³⁾ Ryland, Amer Chem Journ 22, 384 (1899) — ⁴⁾ Brown, Journ Chem Soc. 39, 304 (1881) — ⁵⁾ Carveth, Journ of Phys Chem 3, 193 (1899) — ⁶⁾ Ebersole, Journ of Phys Chem 5, 246 (1901) — ⁷⁾ Thayer, ibid 3, 56 (1899) — ⁸⁾ Pettitt, ibid 3, 349 (1899) — ⁹⁾ Jackson und Young, Journ Chem Soc 73, 922 (1898) — ¹⁰⁾ Baly, Phil Mag, Juni 1900 — ¹¹⁾ Gerlach, Zeitschr anal Chemie 24, 106 (1885). — ¹²⁾ Sydney-Young, Journ Chem Soc 81, 775 (1902) — ¹³⁾ Ibid. 83, 45 (1903) — ¹⁴⁾ Hollmann, Kon Akad Wet Amsterdam, September 1902.

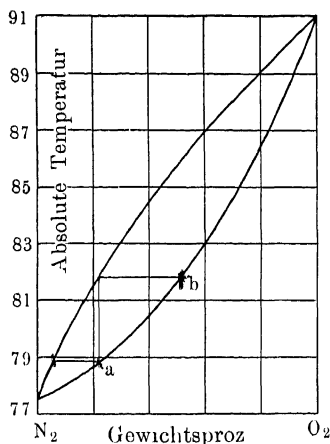
vorgegangen. Die jetzt bekannten sind in nebenstehender Tabelle vereinigt, wobei A stets die Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt angiebt.

Hierzu ist folgendes zu be merken. Die Nr. 2 und 18 haben fast gerade Siedekurven, repräsentieren also den Typus der Fig. 22. Bei Nr. 3 ist sie konkav zur x -Axe, was wahrscheinlich macht, daß dieses System ein Beispiel für die Kategorie der konvexen p, x -Kurven ohne Minimum sein wird, welche bis jetzt fast gar keine Beispiele zählt (S. 41).

Die Flüssigkeitskurven der Nr. 4 bis 16 und 19 bis 22 sind alle konvex zur x -Axe. Einzelne sind sehr flach an der Seite von A , z. B. die Kurven 8 und 14, wodurch sich erklärt, warum A durch Destillation sehr schwierig von einer geringen Menge B zu trennen ist, denn die Gaskurve schließt sich in solche Fälle sehr nahe an die andere an¹⁾.

Gaskurven sind bestimmt bei Nr. 4, 5 und 6, wo die ganze Figur mit dem Typus der Fig 24 übereinstimmt, also die Gaskurve einen Inflexionspunkt hat, und bei System Nr. 15, das Bedeutung hat für die Verflüssigung der Luft und für das Verhalten derselben beim Kochen. Nebenstehende Fig. 30 stellt dasselbe dar. Man sieht daraus, daß sogar ohne Wegführung des Dampfes verflüssigte Luft — a — sich bei Verdampfung bis zu 50 Proz Sauerstoff — b — anreichern kann. System Nr. 23 hat viel Ähnlichkeit hiermit. Das System Nr. 17 zeigt eine Flüssigkeitskurve, die von A anfangend zuerst konkav, später konvex ist. Die Gaskurve, welche hier auch bestimmt ist, entfernt sich stark von der anderen Kurve und beide

Fig. 30.



¹⁾ Nach Konowalow und Noyes, siehe S 71 und 73, tritt bei Alkohol-Wasser ein Minimum, nahe an der Alkoholseite, auf

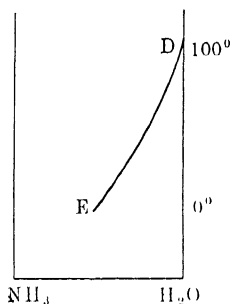
stimmen in ihrer Lage und Form sehr genau überein mit der um 180° gedrehten Fig. 11 (S. 32), welche die p, x -Kurven für dasselbe System angab.

Außer diesen Beispielen, wo zum mindesten die ganze Flüssigkeitskurve bestimmt war, giebt es nach einer Zusammenstellung von Ebersole¹⁾ noch 36 andere Paare meist organischer Flüssigkeiten, für die qualitativ feststeht, daß sie über ihren ganzen Verlauf steigend sind. Eine einfache Methode, um den qualitativen Verlauf der Kurven festzustellen, besteht nach Carveth²⁾ in dem Durchleiten des Dampfes der einen Komponente durch die andere.

Alle diese gelten für $p = 760$ mm. Nur ein Paar vereinzelte Bestimmungen von Brown und Sydney Young³⁾ für andere Drucke liegen vor, obwohl die Kenntnis der beiden Kurven für allerlei, speziell niedrige, Drucke nötig ist, um daraus zu entnehmen, bei welchem Drucke am vorteilhaftesten eine bestimmte Mischung zu fraktionieren sei.

Beim System $\text{CS}_2 + \text{CCl}_4$ bekam Brown genau dieselbe Beziehung zwischen Konzentration der Flüssigkeit und des Dampfes

Fig. 31.



für $p = 760$ und 430 mm. Dies kann jedoch unmöglich ein allgemeines Gesetz sein.

Zuletzt sind noch zweierlei Kategorien von binären Systemen zu erwähnen, für die ein Teil der Siedekurve bekannt ist. Erstens die Lösungen solcher leicht kondensierbaren Gase wie NH_3 ⁴⁾, SO_2 ⁵⁾, Cl_2 ⁶⁾, H_2S ⁷⁾, die kein Siedepunktsmaximum aufweisen. Die Kurve DE (Fig. 31) stellt nämlich die Löslichkeit dieser Gase bei einem Drucke von 760 mm als Funktion der Temperatur dar, welche bei 100° gleich Null ist und nach niedriger Temperatur stetig zunimmt. Die Kurven sind für die genannten Gase

¹⁾ Journ. of Phys. Chem. 5, 239 (1901) — ²⁾ Ibid. 6, 237 (1902) —

³⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 775 (1902) und 83, 45 (1903) — ⁴⁾ Siehe Literatur S. 47 — ⁵⁾ Bakhuis Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 3, 46, 64 (1884) — ⁶⁾ Pelouze und Gay-Lussac, Annal. Chim. Phys. [3] 7, 124, 188 — ⁷⁾ Schonfeld, Lieb. Ann. 95, 1 (1855)

alle deutlich konvex zur x -Axe. Für NH_3 wäre sie fortzusetzen bis zu Endpunkt bei -30° , für die anderen wird die Kurve unterbrochen in dem Moment, wo eine zweite flüssige Schicht auftritt. Die Kurve Fig. 31 stimmt jetzt aber nicht mit der Gestalt, die man durch eine Drehung der p, x -Kurve Fig. 19 um 180° erhalten würde. Wir haben hier also einen Fall, wo die oben gestellte Regel nicht zutrifft, und die Ursache ist auch klar; denn die Bedingungen für ihre Anwendbarkeit sind in diese Falle nicht erfüllt. Erstens liegen hier die Siedepunkte der Komponenten sehr weit auseinander, so daß Kurve DE , Fig. 31, von 0 bis 100° läuft, und zweitens ändert sich in diesem Temperaturgebiete die Gestalt der p, x -Kurven sehr bedeutend, da die Kurve DE , Fig. 19, für NH_3 und SO_2 oberhalb etwa 40° nahezu eine Gerade wird.

Bei den schwerer kondensierbaren Gasen, wie CO_2 , CO , O_2 , N_2 , H_2 , ist von einer großen Reihe Autoren, mit Bunsen anfangend, zwischen 0 und 100° die Löslichkeit bei 760 mm Druck in Wasser, Alkohol und vielen anderen organischen Flüssigkeiten¹⁾ genau untersucht. Die dadurch erhaltene Kurve hat im allgemeinen dieselbe Gestalt wie ED , Fig. 31²⁾, doch liegt sie sehr nahe an der B -Axe, weil noch bei 0° die Löslichkeit sehr klein ist. Daraus ist wohl zu schließen, daß alle diese Gase bei sehr niedriger Temperatur sich nicht in allen Verhältnissen mit diesen Lösungsmitteln mischen werden, so daß die Kurve nicht ohne Unterbrechung bis C fortläuft.

In zweiter Linie sind größere oder kleinere Teile der Siedekurven — jedoch an der anderen Seite — bei den Salzlösungen bekannt. Diese sind alle, von C , dem Endpunkte des Wassers, anfangend, steigend (Fig. 32 a. f. S.) und bilden in ihren bekannten Teilen ein genaues Gegenstück der bekannten Teile der Dampfdruckkurven (S. 42). Mit der konkav absteigenden Dampfdruckkurve stimmt bei den meisten Salzen (siehe die Literatur, S. 41) eine konvex steigende Siedekurve (1) überein und diejenigen,

¹⁾ Siehe die Literatur bei Just, Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 312 (1901) — ²⁾ Just fand bei CO , N_2 , H_2 in allerlei Flüssigkeiten eine Zunahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur zwischen 15 und 25°

welche anfänglich einen kleinen konvexen Teil bei der Dampfdruckkurve aufwiesen, haben auch zuerst einen kleinen konkaven Teil bei der Siedekurve [Alkalichloride (2), während die Nitrats anfänglich nur eine konkave Kurve geben (3)]. Alle diese Krümmungen sind meistens schwach, so daß die Kurven nicht viel von Geraden abweichen. Dies setzt sich sogar bis zu ziemlich

Fig. 32.

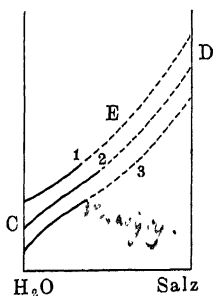
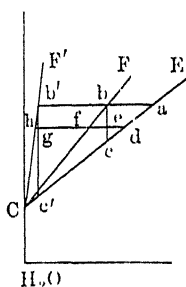


Fig. 33.



starken Konzentrationen fort, wovon Smits sich überzeugte durch eine Umrechnung der Siedepunkte von Legrand und Gerlach auf Mol.-Proz. Salz (Wasser + Salz = 100). Es laßt sich daraus aber schliessen, daß die weitere Fortsetzung aller dieser Kurven schliesslich einen stark konvexen Teil ED geben muß, denn die Verlängerung der letzten Kurventeile (bisweilen sind sie bis etwa 40 Mol.-Proz. bekannt) wurde sonst zu einem viel zu niedrigen Siedepunkt des Salzes führen

In diesen Beispielen wird bei atmosphärischem Drucke die Vollendung der Kurven für hochschmelzende Salze durch die eintretende Sättigung an festem Salz unmöglich. Bei höheren Drucken wurde man aber weiter kommen können, jedoch ist hierüber nichts bekannt.

Es ist hier noch zu bemerken, daß die zu Fig. 31 und 32 gehörenden Gaskurven CFD in ihren unteren Teilen sehr nahe an die linke Ordinatenaxe sich anschliessen werden. Bei den Salzlösungen speciell, wo in der Nahe von 100° der Dampf noch fast ausschliesslich aus Wasser besteht und also die Gaskurve fast mit dieser Axe zusammenfällt, erklärt dieser Umstand sehr einfach die so oft beobachtete Thatsache, daß die Temperatur

des Dampfes einer sogar beträchtlich oberhalb 100° siedenden Lösung meistens nicht nennenswert von 100° abweicht, iewohl der Dampf beim Entstehen dieselbe Temperatur wie die Flüssigkeit haben sollte ¹⁾. Die Fig. 33 kann dies verdeutlichen. Darin sind neben einer Siedekurve CE für die Flüssigkeit zwei Gaskurven CF und CF' angegeben, wovon letztere die Vertikalaxe beinahe berührt. Giebt erstere die Sachlage an, so gehört bei einer bestimmten Temperatur zur Flüssigkeit a der Dampf b , anderenfalls b' . Ersterer Dampf kann nun einerseits bei völliger Kondensation durch Abkühlung nicht weiter sinken als bis zu c , letzterer dagegen bis zu c' , einem Punkte, der unendlich wenig von C , dem Siedepunkte des Wassers, verschieden ist. Andererseits wird der erstere Dampf bei einer bestimmten Temperaturerniedrigung, z. B. bis zu e , eine Menge Flüssigkeit d geben, welche zur Menge des übrig gebliebenen Dampfes sich verhält wie $\frac{ef}{ed}$. Im zweiten Falle wird dieses Verhältnis $\frac{gh}{gd}$, und im Grenzfalle, daß CF' mit der Axe zusammenfällt, Null.

Die abkühlenden Einflüsse, welchen der aus einer kochenden Flüssigkeit aufsteigende Dampf unterliegt, können also im ersten Falle den Dampf nur wenige Grade in seiner Temperatur erniedrigen unterhalb derjenigen der Flüssigkeit, und dieser Prozeß wird durch die dabei stattfindende beträchtliche Kondensation sehr verlangsamt. Bei einer kochenden Salzlosung ist dagegen die Kondensation praktisch gleich Null, es kann also die Temperatur rasch sinken und überdies der Dampf bis zu $C = 100^{\circ}$ sich abkühlen.

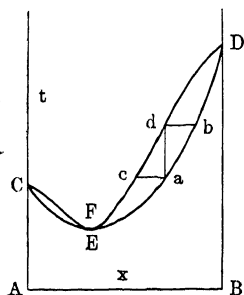
3 Siedepunktskurven mit einem Minimum

Wir haben S 61 bereits gezeigt, wie im allgemeinen aus den p , x -Kurven mit einem Maximum t , x -Kurven mit einem Minimum hervorgehen. Man sieht nun leicht aus Fig 34 (a. f. S), wie zur rechten Seite des Minimums bei Verdampfung in gemeinsamem Raume sich, während der Siedepunkt steigt, die

¹⁾ Eine ausführliche Darstellung der Streitfrage über diesen Punkt, mit neuen experimentellen Belegen, findet sich bei Kohnstamm, Dissert., S 35 bis 64, siehe weiter Buchanan, Chem and Phys Notes 1901, S 40.

Flüssigkeit a all ählich nach b , der Dampf von c nach d verändert und wie deshalb bei Wegführung des Dampfes die Flüssigkeit sich zuletzt nach D bewegt, während man durch Kondensation des Dampfes und wiederholte Destillation in dem Dampfe zuletzt die Zusammensetzung des Minimums F erreicht.

Fig. 34



Umgekehrt wird sich eine Flüssigkeit zur linken Seite des Minimums nach C verschieben, während man mit dem Dampfe durch wiederholte Kondensation und Destillation wieder zum Minimum gelangt. Die Mischung, die dem Minimumsiedepunkt entspricht, verdampft selber bei konstanter Temperatur ohne Änderung der Zusammensetzung, weil hier Dampf F und Flüssigkeit E gleich zusammengesetzt sind.

Konowalow hat, wiewohl er nur p, x -Kurven bestimmte, doch die Sachlage beim Sieden richtig gedeutet und auch am System Wasser-Buttersäure, wo das Minimum bei 25 Gew.-Proz. Säure liegt, bewiesen, daß eine Mischung mit 17 Proz. Säure Wasser, eine solche mit 40 Proz. als Rückstand bei der Destillation die Säure hinterläßt, während der Dampf die Zusammensetzung des Minimums erreicht. Auch bewies er, daß die erste Mischung einen Dampf mit größerem Gehalte an Säure lieferte, wie es der Lage der Gaskurve CF gegenüber der Flüssigkeitskurve CE entspricht.

Vollständige Siedekurven wurden jedoch erst später studiert. Aus Kuenens Untersuchungen (S. 36) lassen sich sogar für mehrere Drucke, speciell beim System $N_2O + C_2H_6$, bereits die beiden Siedekurven ableiten, was später durch Hartmann (siehe S. 19) geschehen ist. Ebenso lassen sich derartige Kurven aus den Untersuchungen Quints (siehe S. 37) ableiten, während mehrere Kurven durch die S. 64 genannten amerikanischen Forscher bestimmt sind. Die hauptsächlichsten Daten sind in nebenstehender Tabelle vereinigt.

Hierin sind T_1 und T_2 die Siedepunkte der Komponenten

Nr	Druck Atm.	Komponenten	T_1 und T_2 Grad	T_m Grad	x_m Mol- Proz	Beobachter
1	45	Stickstoffoxydul Äthan	15 28	12,8	20	Kuenen
2	48	Chlorwasserstoff Äthan	25 31	15	48	Quint —
3	1	Äthylalkohol Benzol	78 79,5	66,7	54	Thayer ¹⁾
4	1	Methylalkohol Benzol	65 80,2	58,3	± 40	Haywood
5	1	Chloroform Methylalkohol	62 65,3	54	35	"
6	1	Chloroform Äthylalkohol	62 78	59,1	16,4	Thayer
7	1	Methylalkohol Tetrachlorkohlenstoff	65,2 77,2	56,0	42,1	Haywood Sydney-Young
8	1	Tetrachlorkohlenstoff Äthylalkohol	77,2 78,9	65,5	41,5	"
9	1	Aceton Methylalkohol	56 64,3	55,95	22	Pettitt
10	1	Aceton Tetrachlorkohlenstoff	57 77,3	56,95	7,4	Haywood
11	1	Äthylalkohol Wasser	78,3 100,0	78,17	4,0	Noyes ²⁾

A und B (wobei A stets die Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt ist), T_m die Temperatur und x_m die Konzentration des Minimums (in Mol-Proz der Komponente B).

Nur in den Beispielen 1, 2 und 9 (Pettitt) sind die beiden Kurven bekannt. Nr 9 stimmt ganz mit der Fig. 34 überein, auch darin, daß die Gaskurve FD zuerst konvex, später größten-

¹⁾ Siehe weitere Mischungen von C_6H_6 mit Alkoholen. Sydney Young, Journ Chem Soc 81, 750 (1902) — ²⁾ Journ Amer Chem Soc 23, 463 (1901), siehe auch Sydney Young, Journ Chem Soc 81, 735 (1902) und 83, 77 (1903).

teils konkav zur x -Axe ist. In Nr. 1 und 2 sind dagegen beide Teile der Gaskurve fast in ihrer ganzen Ausdehnung konvex und schliessen sich sehr nahe an die Kurve CED an.

Alle¹⁾ bekannten Flüssigkeitskurven sind über ihren ganzen Verlauf hin konvex, bei Nr. 3, 4 und 7 mit der Besonderheit, daß der mittlere Teil sehr flach ist. Somit haben hier eine große Anzahl Mischungen ihren Anfangssiedepunkt ganz in der Nähe des Minimums, wodurch es nicht leicht ist, genau die Zusammensetzung im Minimum zu bestimmen.

Außer den in der Tabelle verzeichneten Flüssigkeitspaaren, für welche eine oder beide Siedekurven bestimmt sind, giebt es noch eine große Anzahl, für welche die Existenz eines Siedepunktsminimums feststeht und öfters auch die Zusammensetzung des konstant siedenden Gemisches bekannt ist. Ryland hat unter 80 Paaren, die er bei Atmosphärendruck studierte, deren 45 aufgefunden. Eine sehr vollständige Liste der im Jahre 1901 bekannten Paare findet sich bei Pettitt und Ebersole.

Was die Lage des Minimums betrifft, so haben wir die angenäherte Regel, daß die Konzentration sich um so mehr in der Nähe der niedrig siedenden Komponente befindet, je größer der Unterschied zwischen T_2 und T_1 . Im großen und ganzen stimmt das auch mit den Ergebnissen der Tabelle und den anderen bekannten Beispielen. Jedoch übt begreiflicherweise die Natur der beiden Komponenten auf die Lage der Kurven ihren Einfluß aus, so daß die Regel am besten zutrifft, wenn man Flüssigkeitspaare vergleicht, wie 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8, wo die eine Komponente dieselbe bleibt und für die andere verwandte Stoffe genommen werden.

Was die Temperatur des Minimums betrifft, so liegt diese im allgemeinen um so niedriger, je mehr die Konzentration, bei der das Minimum auftritt, sich 50 Mol - Proz. nähert, jedoch nur als grobe Annäherung. Für die Praxis der fraktionierten Destillation

¹⁾ In der ursprünglichen Darstellung der Kurven für Nr. 5 und 6 kommt ein Inflexionspunkt im Zweige ED vor. Dieser verschwindet aber, wenn man die Konzentration aus Gewichtsprozenten in Molekulprocente umrechnet.

ist es von Belang, daß bei den meisten Paaren ein Minimumsiedepunkt gefunden ist, der sehr wenig niedriger liegt als derjenige der niedrigst siedenden Komponente. Diese läßt sich also durch Destillation aus den Mischungen mit kleinen Anteilen der zweiten Komponente sicher nicht rein darstellen, es sei denn, daß man durch Druckänderung eine Siedepunktskurve bekommen kann, worin das Minimum verschwunden ist¹⁾.

Unter die Gemische, die ein Minimum aufweisen, gehören viele Paare, deren eine oder beide Komponenten zu den assoziierenden Stoffen zählen. Die Ursache, daß hierbei so oft ein Minimum auftritt, liegt in einem Umstande, der zuerst durch Pettitt und Ebersole auf Veranlassung Bancrofts hervorgehoben ist, nämlich daß vielfach die Siedepunktskurven solcher Komponenten einander durchschneiden. Denn, bei der Temperatur, wo sie denselben Dampfdruck haben, wird — wie wir früher sahen — die p, x -Kurve höchst wahrscheinlich²⁾ ein Maximum (oder Minimum) aufweisen und daher in dieser Gegend auch ein Minimum- (oder Maximum-)siedepunkt bestehen. Unter den in der Tabelle verzeichneten Paaren ist diese Besonderheit z. B. bei Nr. 3 bis 9 vorhanden.

Dagegen scheinen normale Stoffe selten³⁾ einen Schnittpunkt ihrer Dampfdruckkurven aufzuweisen und daher ist das Vorkommen eines Siedepunktminimums viel weniger wahrscheinlich, jedoch nicht ausgeschlossen (siehe Nr. 1, 2 und Nr. 1, 2 der Tabelle, S. 37)

Daß das im Minimum konstant siedende Gemisch keine chemische Verbindung ist, haben wir bereits bei den p, x -Kurven besprochen. Doch ist hier viel weniger als bei den Gemischen, die einen maximalen Siedepunkt haben, erwiesen, daß sich die Zusammensetzung dieses Gemisches mit dem Siededruck kontinuierlich ändert. Hierüber werden wir weiter in §. 2, IV, 4 handeln

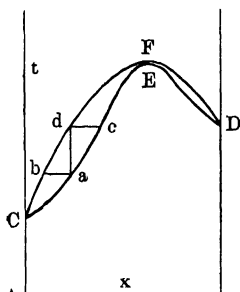
¹⁾ Bei vielen Alkoholen und Wasser (siehe auch Nr. 11) ist die Sachlage so Konowalow, Ber deutsch chem Ges **17**, 1536 (1886) und Sydney Young, Journ Chem Soc **81**, 735 (1902) — ²⁾ Ebersole fand nur fünf Paare, die einen Schnittpunkt geben und für die doch kein Minimum (oder Maximum) bekannt ist. Bei genauerer Untersuchung wird sich der Widerspruch wohl aufheben — ³⁾ Nach der Theorie von van der Waals ist ein Schnittpunkt nicht unmöglich

*Beim Sieden warmerer
was bei T_{max}*

4. Siedepunktkurven mit einem Maximum.

Den p, x -Kurven, die ein Minimum aufweisen, entsprechen t, x -Kurven mit einem Maximum (siehe S. 61). Aus der Be-

Fig. 35.



trachtung der nebenstehenden Fig. 35 erhellt nun sofort, daß eine Flüssigkeit a beim Sieden unter konstantem Druck zuerst den Dampf b liefert, danach — wenn sie mit dem entwickelten Dampf in Berührung bleibt — sich von a nach c verschiebt, während der Dampf die Strecke bd durchläuft. Beide verschieben sich also in der Richtung zum Maximum. Zur rechten

Seite des Maximums verläuft die Änderung entgegengesetzter Richtung, die Verschiebung findet daher auch wieder in der Richtung des Maximums statt.

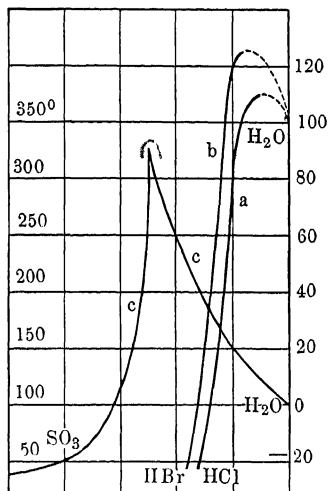
Wird der Dampf weggeführt, dann kann der flüssige Rückstand von beiden Seiten her die Zusammensetzung des Maximums erreichen, während man durch Kondensation der Dämpfe und wiederholte Destillation daraus einerseits die Komponente A , andererseits B bekommt. Die Flüssigkeit im Maximumpunkte destilliert wieder unverändert.

Roscoe hatte bereits bei seinen Untersuchungen über die konstant siedenden Gemische von Wasser mit allerlei Säuren erwiesen, daß, wegen des Unterschiedes zwischen flüssiger Mischung und Dampf in ihrer Zusammensetzung Mischungen von sehr verschiedener Konzentration bei fortgesetztem Sieden alle die Zusammensetzung der konstant siedenden Mischung erreichen, die mit ihrem Dampfe gleiche Zusammensetzung hat. Konowalow hat zuerst hervorgehoben, daß es sich hier um einen Maximumsiedepunkt handelt.

Es ist bis jetzt kein einziges Paar mit Maximum bekannt, wofür Gas- und Flüssigkeitskurven beide studiert sind, es giebt sogar nur einige wenige Systeme, wofür die Flüssigkeitskurve oder ein Teil derselben bekannt ist. Zuerst das System Aceton

+ Chloroform¹⁾, wo die Kurve ganz²⁾ konkav ist, also gerade die Umkehrung der p, x -Kurve (S. 45, Fig. 17). Weiter ist ein Teil der Siedepunktskurve für Salzsäurelösungen aus Roscoes³⁾ und meinen⁴⁾ Untersuchungen über den Gehalt dieser Lösungen bei Atmosphärendruck und verschiedenen Temperaturen bekannt (Kurve a , Fig. 36). Nur der Teil vom Maximum bis zu reinem Wasser

Fig. 36.



fehlt. Hiermit zeigt sehr große Übereinstimmung die von mir⁵⁾ für $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestimmte Kurve b . Kurve c stellt die Siedepunkte der SO_3 -Wasserge mische nach Lunge⁶⁾, Marignac⁷⁾ und Knietsch⁸⁾ dar, für welche das Maximum bei 50,8 Mol.-Proz. SO_3 liegt. Diese Kurve ist in so starkem Maße konvex, daß es fast so scheint, als ob sie aus zwei unabhängigen Zweigen bestünde, die einen Schnittpunkt aufweisen. Dies würde der Fall sein, wenn flüssiges H_2SO_4 nur aus einer einzigen Molekelart bestände. In diesem Falle sollte dann auch der Schnittpunkt genau bei H_2SO_4 liegen. Eben weil dies nicht zutrifft, ist H_2SO_4 teilweise dissociert, und muß der Gipfel ein Maximum sein, in seiner Nähe also die Kurve konkav werden. Die große Annäherung der Lage des Maximums an die Konzentration H_2SO_4 und die äußerst starke Erhöhung des Siedepunktes im Vergleich zu den Komponenten SO_3 und H_2O sind jedoch ein wichtiger Beweis, daß flüssiges H_2SO_4 fast ausschließlich aus Molekeln dieser Zusammensetzung besteht.

Neben dieser kleinen Anzahl Siedekurven sind aber mehrere

¹⁾ Thayer, Journ. of Phys. Chem. 3, 38 (1899) — ²⁾ Wenigstens wenn man die Konzentration auf Mol-Prozente berechnet — ³⁾ Lieb Ann. 112, 337 (1859) — ⁴⁾ Rec Trav. Chim. Pays-Bas 3, 86 (1884) — ⁵⁾ Rec Trav. Chim. Pays-Bas 4, 103 (1885) — ⁶⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 370 (1878) — ⁷⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 39, 184 (1853). — ⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 4110 (1901).

Maximumpunkte bekannt, da es experimentell ziemlich leicht ist, die Mischung mit dem maximalen Siedepunkte durch fortgesetztes Sieden bei konstantem Drucke darzustellen, zumal wenn dafür der atmosphärische Druck gewählt wird. Roscoe hat auf diese Weise bei mehreren Mischungen die konstant siedende aufgesucht und auch an einzelnen bewiesen, daß dieselbe rückständige Flüssigkeit erhalten wird, wie wenn man bei der Temperatur ihres Siedepunktes Luft durchleitet (siehe S. 46), die geeignetste Methode, um die konstant siedende Mischung bei tieferen Temperaturen zu bekommen, wo ihr Druck zu niedrig ist, um dabei siedend lassen zu können.

In der nebenstehenden Tabelle sind die bekannten, bei einer maximalen Temperatur und atmosphärischem Drucke konstant siedenden Gemische zusammengestellt; es bedeuten darin T_1 und T_2 die Siedepunkte der Komponenten, T_m der Maximalsiedepunkt und x_m die Konzentration der konstant siedenden Mischung in Mol.-Prozenten der zweiten Komponente.

Bei fast allen diesen Systemen ist beträchtliche Wärmeentwicklung bei der Vermischung der Komponenten beobachtet. Doch kann dies ohne weiteres nicht als Beweis für die Existenz einer oder mehrerer chemischer Verbindungen in den flüssigen Gemischen gelten, wiewohl die Wahrscheinlichkeit für diejenigen Systeme erhöht wird, wo feste Verbindungen sich bei niedrigeren Temperaturen ausscheiden können, wie bei Nr. 3 bis 8, 10, 11, 15, 16, und noch mehr, wenn im Dampf unweit des maximalen Siedepunktes teilweise Verbindung auftritt, wie bei 8 und 17.

Auch die Lage des Maximums laßt aus Gründen, die bereits S. 56 angeführt wurden, meistens keinen sicheren Schluß über die Art der Bindung zu, es sei denn, daß das Maximum so ausgesprochen ist, wie bei H_2SO_4 .

In Übereinstimmung mit der bei den Siedepunktskurven mit Minimum beobachteten Regel finden wir hier das Maximum stets in um so größerer Nähe der Komponente mit dem höchsten Siedepunkt, je größer der Unterschied zwischen T_1 und T_2 .

Von den verzeichneten Paaren haben nach Ebersole Nr. 1 und 2 Dampfdruckkurven, die sich schneiden, bei Nr. 3 bis

Beispiele

Nr	1 Komponente	2 Komponente	T_1 Grad	T_2 Grad	T_m Grad	x_m Mol.-Proz	Beobachter
1	Aceton	Chloroform	55,4	60,4	63,4	81	Thayer ¹⁾
2	Methylacetat		56	60,4	64,5	68,6	Ryland ²⁾
3	HCl	Wasser	— 84	100	110	89	Roscoe ³⁾
4	HBr	"	— 65	100	126	83	"
5	HJ	"	— 34	100	127	84	"
6	HF	"	19	100	?	65,4	"
7	HNO ₃	"	86	100	120,5	62,2	"
8	SO	"	47	100	338	50,8	"
9	Ameisensaure	"	99,9	100	107,1	48,3	"
10	H ₂ O	HClO ₄	100	110	203	32	"
11	"	N ₂ H ₄	100	113,5	120	58,5	Lobry de Bruyn ⁴⁾
12	Pyridin	Propionsaure	116,7	140,7	151	67	André ⁵⁾
13	"	Essigsäure	116,7	118,1	140	60	"
14	"	Ameisensaure	116,7	100	149	72,8	"
15	Trimethylamin	Essigsäure	9	118	154	80	"
16	"	Ameisensaure	9	100	179	71	"
17	HCl	Methyläther	— 84	— 21	— 2	54,5	Friedel ⁶⁾

¹⁾ l c — ²⁾ l c — ³⁾ l c und weiter Lieb Ann. 116, 203 (1860), 121, 346 (1862), 125, 319 (1863). — ⁴⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 13 433 (1894) u Kon Akad Wet. 1902, S 155 — ⁵⁾ Bull. Soc. Chim [3] 21, 275, 285 (1899). — ⁶⁾ l. c, S. 45.

8, 10 und 17 ist dies jedoch nicht der Fall. Bei den anderen fehlen die Daten zur Beurteilung.

Wie sich die Lage des Maximumsiedepunktes mit dem Drucke ändert, werden wir in §. 2, IV, 6 sehen.

5. Ergebnisse der Theorie der verdünnten Lösungen.

Durch die Einführung der Beckmannschen Methoden¹⁾ hat sich die Messung der Siedepunktänderung als ein an Genauigkeit und Bequemlichkeit der Dampfdruckmessung erheblich überlegenes Mittel zur Bestimmung des Molekularzustandes eines gelösten Stoffes in verdünnter Lösung erwiesen. Wir haben dadurch eine große Erweiterung unserer Kenntnisse über die Molekulargröße wenig flüchtiger Stoffe in flüchtigen Lösungen

Raoult²⁾ gilt für solche die Formel

$$dT = \frac{0,02 T^2}{Q} \times x_1,$$

worin dT gleich der Siedepunktserhöhung, wenn die Lösung x_1 Mol.-Proz. des gelösten Stoffes enthält, T die absolute Siedetemperatur und Q die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels ist.

Die Methode hat sich für alle Fälle bewahrt, wo der gelöste Stoff nur in einfachen oder Doppelmolekeln auftritt. Dagegen haben sich bei ihrer Anwendung auf wässrige Lösungen von Elektrolyten, ebenso wenig wie bei den Dampfdruckmessungen (S. 50) unzweideutige Resultate ergeben³⁾.

In den genannten Beispielen wird nur die Siedepunktskurve der Flüssigkeit zur Ableitung des Molekularzustandes der Lösung benutzt. Nur sehr wenige Untersuchungen sind an solchen Lösungen angestellt, in denen auch der gelöste Bestandteil merkbar flüchtig ist.

Die Theorie der verdünnten Lösungen führt zu dem Resultat⁴⁾, daß, im Unterschied mit dem einfacheren Falle, wo der gelöste

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 539 (1891) — ²⁾ Ibid. 4, 550 (1891).

— ³⁾ Siehe Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 385 (1901) — ⁴⁾ Planck, ibid. 2, 411 (1888), Neirnst, ibid. 8, 128 (1891), van der Waals, Kontinuität 2, 141 (1900)

Stoff keine meßbare Flüchtigkeit hat, die Siedepunktserhöhung nicht eher proportional der Konzentration x_1 der Lösung, sondern proportional $x_1 - x_2$ ist, wenn x_2 die Konzentration des Dampfes ist. Die Siedepunktserhöhung ist also niedriger, als wenn der gelöste Stoff keinen Dampf entwickelt. Dies ist von Nernst auch qualitativ bewiesen.

Für die Ableitung des Molekulargewichts des gelösten Stoffes ist jetzt also die Kenntnis der beiden Siedepunktskurven nötig. Es liegt nur die Untersuchung Beckmanns¹⁾ über Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln vor, wofür die nötigen Berechnungen ausgeführt wurden.

Treten im Dampf ebenso wie in der Lösung mehrere Molekulgattungen auf, so wird die Berechnung sehr verwickelt und ist nur für einen Fall, nämlich die Siedepunktänderung von Benzol durch Essigsäure, wobei ein Minimum auftritt, durch Nernst ausgeführt worden.

Berechnungen über das Molekulargewicht der leichter flüchtigen Komponente aus den Siedepunktserniedrigungen der schwerer flüchtigen sind niemals angestellt worden, während der Verlauf der Siedepunktskurven bei mittleren Konzentrationen, wegen Mangels einer brauchbaren Theorie, zur Ableitung des Molekularzustandes der beiden Komponenten nicht benutzt werden kann.

IV Die p, t, x -Fläche.

1 Ableitung der Fläche.

Wenn für ein binäres System zu allen Werten von T die p, x -Kurven bestimmt waren, so würde man diese auf einer T -Axe auftragen können. In Fig. 37 (a f S) sind vier derartige Isothermen verzeichnet. Die Reihe der Punkte $C_1 \dots C_4$ giebt die Dampfdruckkurve der Komponente A , die Punkte $D_1 \dots D_4$ die Dampfdruckkurve für B . Die Flüssigkeitskurven $CE D$ bilden zusammen eine obere Flüssigkeitsfläche, die Gaskurven $CF D$ eine untere Dampf- fläche. Alle Punkte unterhalb der Dampf-

¹⁾ Zeitschr f physik Chemie 17, 110 (1895)

8, 10 und 17 ist dies jedoch nicht der Fall. Bei den anderen fehlen die Daten zur Beurteilung.

Wie sich die Lage des Maximumsiedepunktes mit dem Drucke ändert, werden wir in §. 2, IV, 6 sehen.

5 Ergebnisse der Theorie der verdünnten Lösungen

Durch die Einführung der Beckmannschen Methoden¹⁾ hat sich die Messung der Siedepunktänderung als ein an Genauigkeit und Bequemlichkeit der Dampfdruckmessung erheblich überlegenes Mittel zur Bestimmung des Molekularzustandes eines gelösten Stoffes in verdünnter Lösung erwiesen. Wir haben dadurch eine große Erweiterung unserer Kenntnisse über die Molekulargröße wenig flüchtiger Stoffe in flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen.

Nach Arrhenius²⁾ gilt für solche die Formel

$$dT = \frac{0,02 T^2}{Q} \times \underline{x_1},$$

worin dT gleich der Siedepunktserhöhung, wenn die Lösung x_1 Mol.-Proz. des gelösten Stoffes enthält, T die absolute Siedetemperatur und Q die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels ist.

Die Methode hat sich für alle Fälle bewahrt, wo der gelöste Stoff nur in einfachen oder Doppelmolekeln auftritt. Dagegen haben sich bei ihrer Anwendung auf wässrige Lösungen von Elektrolyten, ebenso wenig wie bei den Dampfdruckmessungen (S. 50) unzweideutige Resultate ergeben³⁾.

In den genannten Beispielen wird nur die Siedepunktskurve der Flüssigkeit zur Ableitung des Molekularzustandes der Lösung benutzt. Nur sehr wenige Untersuchungen sind an solchen Lösungen angestellt, in denen auch der gelöste Bestandteil merkbar flüchtig ist.

Die Theorie der verdünnten Lösungen führt zu dem Resultat⁴⁾, daß, im Unterschied mit dem einfacheren Falle, wo der gelöste

¹⁾ Zeitschr f physik Chemie 4, 539 (1891) — ²⁾ Ibid 4, 550 (1891)
 — ³⁾ Siehe Smits, Zeitschr f physik Chemie 39, 385 (1901) — ⁴⁾ Planck, ibid 2, 411 (1888), Nernst, ibid 8, 128 (1891), van der Waals, Kontinuität 2, 141 (1900)

Stoff keine erhebbare Flüchtigkeit hat, die Siedepunktserhöhung nicht mehr proportional der Konzentration x_1 der Lösung, sondern proportional $x_1 - x_2$ ist, wenn x_2 die Konzentration des Dampfes ist. Die Siedepunktserhöhung ist also niedriger, als wenn der gelöste Stoff keinen Dampf entwickelt. Dies ist von Nernst auch qualitativ bewiesen.

Für die Ableitung des Molekulargewichts des gelösten Stoffes ist jetzt also die Kenntnis der beiden Siedepunktskurven nötig. Es liegt nur die Untersuchung Beckmanns¹⁾ über Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln vor, wofür die nötigen Berechnungen ausgeführt wurden.

Treten im Dampf ebenso wie in der Lösung mehrere Molekulgattungen auf, so wird die Berechnung sehr verwickelt und ist nur für einen Fall, nämlich die Siedepunktänderung von Benzol durch Essigsäure, wobei ein Minimum auftritt, durch Nernst ausgeführt worden.

Berechnungen über das Molekulargewicht der leichter flüchtigen Komponente aus den Siedepunktserniedrigungen der schwerer flüchtigen sind niemals angestellt worden, während der Verlauf der Siedepunktskurven bei mittleren Konzentrationen, wegen Mangels einer brauchbaren Theorie, zur Ableitung des Molekularzustandes der beiden Komponenten nicht benutzt werden kann.

IV. Die p, t, x -Fläche.

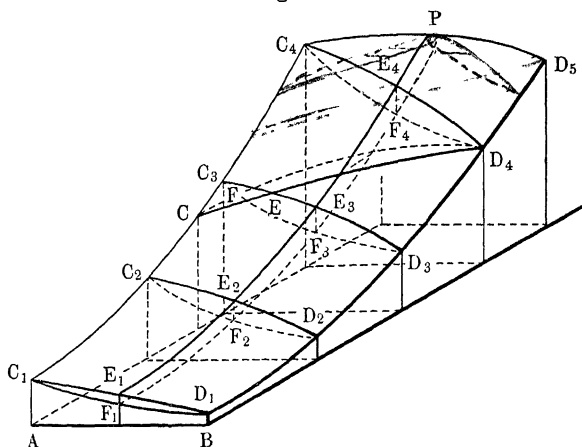
1. Ableitung der Fläche.

Wenn für ein binäres System zu allen Werten von T die p, x -Kurven bestimmt wären, so wurde man diese auf einer T -Axe auftragen können. In Fig. 37 (a. f. S.) sind vier derartige Isothermen verzeichnet. Die Reihe der Punkte $C_1 \dots C_4$ giebt die Dampfdruckkurve der Komponente A , die Punkte $D_1 \dots D_4$ die Dampfdruckkurve für B . Die Flüssigkeitskurven CED bilden zusammen eine obere Flüssigkeitsfläche, die Gaskurven CFD eine untere Dampf- fläche. Alle Punkte unterhalb der Dampf-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 110 (1895)

fläche stellen Zustände ungesättigter Dämpfe dar, alle Punkte oberhalb der Flüssigkeitsfläche komprimierte Flüssigkeiten. Die Punkte der beiden Flächen geben die ganze Reihe koexistierender Phasen an, wobei die zusammengehörigen auf einer der x -Axe parallelen Geraden liegen. Die zwischen beiden gelegenen Punkte entsprechen Zuständen, welche — Verzögerungserscheinungen ausgeschlossen — nicht homogen realisierbar sind,

Fig. 37.



sondern Komplexe der beiden Phasen darstellen, die durch die Schnittpunkte einer der x -Axe parallelen Gerade mit den beiden Flächen angegeben werden.

Wie man leicht in der Figur sieht, wird ein Schnitt für konstanten Druck zwei Siedekurven geben, wie $CE D_1$ und $CF D_4$, und es stimmen hier die Punkte oberhalb der Gaskurven mit dem Raume unterhalb der unteren Fläche und die Punkte unterhalb der Flüssigkeitskurven mit dem Raume oberhalb der Flüssigkeitsfläche. Somit können beide Flächen sowohl aus einer Reihe Siedekurven als aus einer Reihe Dampfdruckkurven aufgebaut werden.

Weder die einen noch die anderen Kurvenpaare sind jedoch geeignet, die Gestalt der beiden Flächen in der Nähe der kritischen Gegend abzuleiten. Daher blieb diese unbekannt, so-

lange die Eigenschaften der p, t -Figur für konstante x -Werte nicht näher untersucht waren.

2. Schnitte für $x = \text{konstant}$

Bringt man in Fig. 37 Schnitte für konstante x -Werte an, so bekommt man dadurch auch wieder zwei Kurven, eine untere Dampf- und eine obere Flüssigkeitskurve, $F_1 F_2 F_4 P$ und $E_1 E_2 E_4 P$, zusammen auch wohl die Grenzkurven des Gemisches genannt. Beide werden sich im allgemeinen für die mittleren x -Werte am meisten voneinander entfernen und sich an den Seiten für $x = 0$ und $x = 1$ wieder zu den Dampfdruckkurven der Komponenten vereinigen. Die vertikale Distanz $E_1 F_1$ u. s. w. bei bestimmter Temperatur stellt die Druckerhöhung (siehe S. 15) während der Verflüssigung des bestimmten Gemisches dar.

Vielerlei anomale Erscheinungen, welche dabei in der kritischen Gegend von Andrews, Cailletet und van der Waals beobachtet waren, gaben Veranlassung, beide Kurven näher zu untersuchen. Die theoretische Behandlung wurde von Duhem¹⁾ unternommen, von Kuenen²⁾ fortgesetzt und von van der Waals vervollständigt, während es Kuenen zuerst gelang, eine vollkommen klare Darstellung aller kritischen Erscheinungen an einem Gemisch von CO_2 und CH_3Cl zu finden, welche durch die Theorie von van der Waals vollständig wiedergegeben werden. Für die ausführliche Betrachtung aller kritischen Erscheinungen muß auf die Arbeit dieses Forschers verwiesen werden. Wir wollen hier nur die wichtigsten qualitativen Ergebnisse anführen. Es erwies sich zuerst, daß die obere und untere Grenzkurve sich in der kritischen Gegend zu einer stetigen Schlinge vereinigen. Da dies für alle x -Werte der Fall ist, so bilden die beiden Flächen eigentlich nur zwei Blätter einer Oberfläche, die an zwei Seiten von den Dampfdruckkurven der Komponenten und an der dritten Seite von einer Kurve $C_4 P D$, begrenzt wird, welche die umhüllende Kurve der Grenzkurven bildet und deren Endpunkte

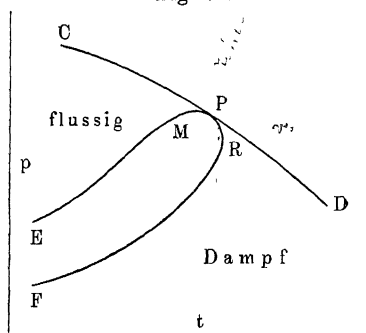
¹⁾ Dissolutions et Mélanges 3, 47 (1894), Journ. of Phys. Chem. 1, 273 (1897) und 5, 91 (1901) — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 38 (1893) und 24, 667 (1897)

die kritischen Punkte der Komponenten sind. van der Waals hat diese Kurve $C_4 P D_5$ die Faltenpunktskurve genannt wegen der Rolle, welche sie in der thermodynamischen Fläche der freien Energie spielt, die Funktion, auf der seine Theorie der binären Gemische basiert.

Die Punkte P , in denen diese Kurve die Grenzkurven berührt bilden nun für die verschiedenen Gemische den Übergang zwischen dem Flüssigkeitszweig EMP und dem Dampfzweig¹⁾ PRF (Fig. 38), daher hat Duhem die Kurve $C_4 P D_5$ die kritische Kurve genannt. In diesem Punkte werden die flüssige und gasförmige Phase des betreffenden Gemisches identisch, daher kann man ihn auch mit vollem Rechte, wie Duhem und andere, den kritischen Punkt nennen.

Für einen einheitlichen Stoff ist der kritische Punkt zugleich die höchste Temperatur und der höchste Druck, bei welchen ein zweiphasiges Gleichgewicht besteht; für die Gemische sind diese Punkte, R ²⁾ und M , im allgemeinen von P verschieden. Bei der in Fig. 38 verzeichneten Lage steigt also die Flüssigkeitskurve nicht bis zu ihrem Endpunkt, sondern besitzt zuvor ein Maximum M .

Fig. 38.



Auf allen Isothermen, die unterhalb P gelegen sind, verläuft die Kondensation normal. Zwischen P und R dagegen findet bei Druckerhöhung zuerst Kondensation statt, bei fortgesetzter Druckerhöhung schneidet man aber die Gaskurve zum zweiten Male und tritt wieder in das Dampfgebiet über. Daher muß die flüssige Phase zuerst zugenommen, später wieder bis Null abgenommen haben. Diese früher ungeahnte Erscheinung ist von Kuenen zuerst sorgfältig unter-

¹⁾ Duhem nennt MP ligne d'ébullition (boiling line), PR ligne de rosée (dew line). — ²⁾ van der Waals nennt R den kritischen Berührungspunkt

sucht und retrograde Kondensation genannt. Oberhalb R ist gar keine Kondensation mehr möglich. Zwischen P und M kommt man umgekehrt bei konstantem Druck durch Temperaturerhöhung zuerst in das heterogene Gebiet, danach wieder in das flüssige. Hier tritt also vorübergehend Dampf auf. Da das Maximum bei den gut untersuchten Beispielen sehr wenig ausgesprochen ist, ist diese retrograde Verdampfung¹⁾ noch nicht zur Beachtung gelangt.

Eine zweite Möglichkeit ist in Fig. 39 verzeichnet. Man sieht leicht, daß hierbei sowohl auf einer Isotherme zwischen P

Fig. 39.

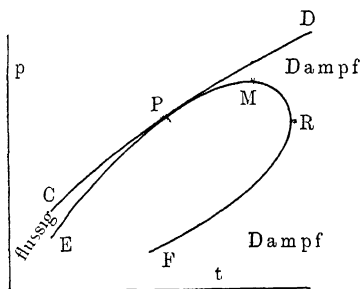
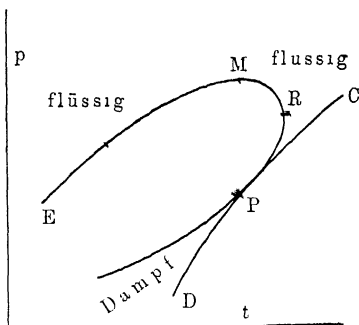


Fig. 40



und R , als auch auf einer Isobare zwischen P und M retrograde Kondensation auftritt.

Eine dritte Möglichkeit stellt Fig. 40 dar, wo zwischen P und R isothermisch und zwischen P und M isobarisch retrograde Verdampfung eintreten kann. Die Erscheinung ist isothermisch auch noch nicht mit Sicherheit konstatiert.

3 Umwandlungen bei konstantem Volum

Die p, x -Kurven boten Gelegenheit, die Umwandlungen zu betrachten, welche ein bestimmtes Gemisch durch Volumänderung bei konstanter Temperatur erleidet; die t, x -Kurven erlaubten das-

¹⁾ Der Name stammt von Duhem, wurde jedoch bisher nur für die isothermische Erscheinung gebraucht, die bei der Anordnung $M R P$ auftritt. Kuenen nannte sie retrograde Kondensation der zweiten Art.

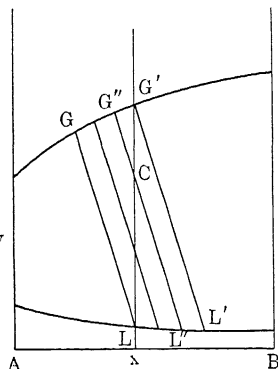
selbe für die Umwandlungen bei konstantem Druck durch Änderung des Wärmeinhaltes (siehe S. 15 u. 62). Die p, t -Kurven für ein bestimmtes Gemisch geben nun die Zusammenstellung aller Temperaturgrenzen bei konstantem Drucke oder aller Druckgrenzen bei konstanter Temperatur, wobei Flüssigkeit und Dampf koexistieren können, bieten jedoch in dieser Hinsicht nichts Neues, was nicht aus der Betrachtung der gesamten p, x - oder t, x -Kurven entnommen werden konnte, zumal wenn man diese auch für die kritische Umgebung abgeleitet hat, wie wir sub 8 thun werden.

Dagegen bieten die p, t -Kurven Gelegenheit zur Darstellung einer anderen Art Umwandlungen, nämlich derjenigen, welche sich vollziehen, wenn man einem bestimmten Gemische bei konstantem Volum Wärme zuführt oder entzieht.

Fangen wir mit einem Gemisch an, das bei der Anfangstemperatur teilweise flüssig, teilweise als Dampf besteht, dann wird sein Druck von Volum des verschlossen gedachten Gefäßes, worin es sich befindet, abhängig sein. Derselbe wird jedenfalls zwischen den zu der anwesenden Temperatur gehörenden Druckwerten der Zweige EP und FP der p, t -Schlinge liegen. Je größer das Volum des Gefäßes, worin die Mischung enthalten ist, um so größer die Dampfmenge, um so geringer die Flüssigkeit und um so näher der Druck dem Punkte der Kurve FP . Je kleiner das Volum, um so näher dem Punkte der Kurve EP . Führen wir jetzt Wärme zu, während das Volum ungeändert bleibt, so wird sich bei einer höheren Temperatur die Mischung auf andere Weise in Flüssigkeit und Dampf verteilen, der Druck wird sich erhöhen, aber, weil noch stets die Gegenwart der beiden Phasen vorausgesetzt wird, sich noch zwischen den Kurven EP und FP befinden. Man bekommt also eine bestimmte, zwischen den beiden Grenzkurven gelegene p, t -Kurve für jedes Volum, und diese Zwischenkurven liegen desto höher, je kleiner das Volum war, oder umgekehrt. Ihre genaue Lage, sowie die Volumverhältnisse und die Zusammensetzung der beiden Phasen ist jedoch nur zu bestimmen bei Kenntnis der Volumverhältnisse der Dampf- und Flüssigkeitsgemische für die in Betracht kommenden Temperaturen. Sind diese bekannt, so können die benötigten Daten folgendermaßen

abgeleitet werden. Fig. 41 ist eine Darstellung der Molekularvolumina der Komponenten und ihrer Gemische in flüssiger Form und als koexistierender Dampf für eine bestimmte Temperatur. Die Kurve LL' giebt die Molekularvolumina in der flüssigen Form. Die Kurve ist ein wenig konvex zur x -Achse, weil meistens bei der Mischung zweier Flüssigkeiten Kontraktion stattfindet. $G G'$ gilt für die Dampfvolumina. Weil A den größten Dampfdruck hat, ist das Molekularvolumen seines gesättigten Dampfes am kleinsten. Wäre die Gaskurve p, x eine gerade Linie, so würde $G G'$ auch eine Gerade sein, solange die Gasgesetze für die gesättigten Dämpfe gültig bleiben. Weil aber die Gaskurve in der p, x -Figur meistens für jeden x -Wert einen niedrigeren Druck anzeigt, als dem arithmetischen Mittel aus den Drucken der Komponenten entsprechen würde, so hat in diesem Falle die Mischung ein größeres Molekularvolumen als das mittlere, daher ist die Dampfkurve $G G'$ konvex zur x -Achse gezeichnet.

Fig. 41.



Sind nun die beiden Volumkurven LL' und $G G'$ bekannt, so kann man für eine Mischung der Konzentration x sofort das Volum L ablesen, bei dem dieselbe ganz flüssig, und das Volum G' , bei dem sie ganz dampfförmig ist. Ist das Totalvolumen ein zwischengelegenes, so bekommt man die Mengen und die Zusammensetzung der zwei Phasen, wenn man eine Reihe Linien wie GL u. s. w. zieht. Diese vereinigen für die koexistierenden Phasen die v, x -Werte, welche die genommene Mischung beim Übergang von L zu G durchläuft. Die zu einander gehorigen x_L - und x_G -Werte sind einer p, x -Figur zu entnehmen.

Ist nun z. B. das Totalvolumen angegeben durch den Punkt C , so liegt dieser Punkt auf der Verbindungslinie $G''L''$. Daher ist bei diesem Volum G'' die Dampfphase und L'' die Flüssigkeit. Die Konzentrationen beider sind auf der x -Achse abzulesen.

Seien sie x_g und x_l , dann verhalten sich die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit wie $(x - x_l) : (x_g - x)$, oder wie $CL' : CG''$.

Nimmt man nochmals die p, x -Figur zu Hülfe, so kann man darin auch den Druck p ablesen, welcher zu den Phasen der Konzentration x_g und x_l gehört: somit sind alle gewünschten Daten bekannt, die den Zustand des zweiphasigen Gemisches bei t^0 und dem Volum V ausdrücken.

Geht man jetzt zu einer höheren Temperatur über, so ändert sich die Fig. 41 derart, daß die L -Kurve wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit ein wenig steigt, die G -Kurve dagegen sinkt, wegen der Zunahme der Dampfdrucke, viel mehr erniedrigt. Dadurch werden die Linien GL sich auch verschieben, und dazu kommt noch die Veränderung in den x -Werten ihrer Endpunkte wegen der veränderten Temperatur. Ist die Fig. 41 für die höhere Temperatur und ebenso die p, x -Figur bekannt, so können für dasselbe Volum C der Mischung alle Daten wieder bestimmt werden.

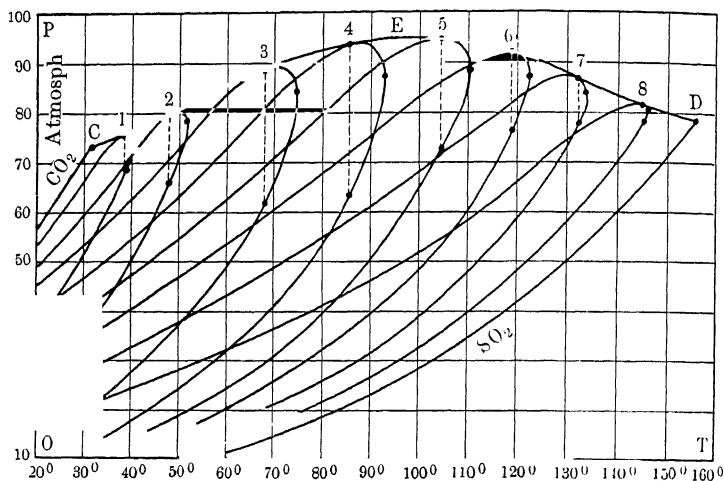
Die Hauptfolge aller Änderungen ist wohl, daß der Punkt G' der Dampfkurve jetzt viel näher an C gekommen ist. Bei einer noch höheren Temperatur werden sie zusammenfallen, d. h. bei dieser Temperatur wäre in der ursprünglich zweiphasigen Mischung die Flüssigkeit verschwunden und oberhalb derselben würde die Mischung in Form eines ungesättigten Dampfes anwesend sein.

Wäre aber das Anfangsvolum der zweiphasigen Mischung so klein gewesen, daß C ganz in der Nähe von L gelegen war, so wurde umgekehrt bei Temperaturerhöhung die Kurve LL' zuerst C erreichen, d. h. in der Mischung wurde der Dampf verschwinden und der Raum wäre bei dieser Temperatur ganz mit Flüssigkeit gefüllt, deren Druck sich bei noch höherer Temperatur stark vergrößern würde.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die Reihe der Zwischenkurven, welche man für verschiedene Werte des Totalvolums zwischen den Grenzkurven ziehen kann, bei größeren Werten des

Ist der Unterschied zwischen den kritischen Temperaturen C und D sehr klein, so kann der Druck auf der kritischen Kurve von C bis D auch stetig fallen, wie Kuenen¹⁾ beim System $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ gefunden hat. Bei großen Unterschieden der kritischen Temperaturen wird dagegen der Maximumdruck in der kritischen Kurve sehr stark. Dies geht aus den Messungen von Verschaffelt²⁾ über Gemische von $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ und ebenso

Fig. 42.



aus früheren Daten anderer Autoren hervor. Eine vollständige Untersuchung liegt noch nicht vor, doch aus den zusammenstellenden Betrachtungen Hartmanns³⁾ ersieht man, daß in solchen Gemischen der Maximumdruck der kritischen Kurve mehrere hundert Atmosphären betragen kann.

In allen diesen Beispielen hat die Substanz mit dem größten Dampfdruck auch die niedrigste kritische Temperatur. Die wenigen Beispiele, worin der umgekehrte Fall auftritt, gehören zur folgenden Kategorie, so daß kein System bekannt ist, wobei die kritische Kurve von C nach D zu gleicher Zeit in Temperatur wie in Druck absteigend ist.

¹⁾ Phil. Mag. Aug 1897, S. 182. — ²⁾ Kon. Akad. Wet. Amsterdam 1898, p. 281, und 1899, p. 389. — ³⁾ l. c., S. 17.

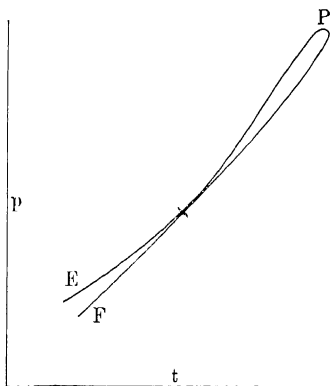
5 Flachen mit einer Maximumkurve.

In der obigen Figur wurde die p, t, x -Fläche gänzlich umhüllt durch die kritische Kurve der Mischungen und die Dampfdruckkurven der beiden Komponenten. Dies ist der Fall, wenn die Grenzkurven aller Gemische zwischen den Dampfdruckkurven eingeschlossen sind, und man erkennt, daß dieser Fall auftritt, wenn die p, x -Kurven bei konstanter Temperatur alle gleichmäÙig vom höchsten bis zum niedrigsten Druck absteigen.

Anders steht die Sache, wenn die p, x -Kurven einen Maximumpunkt zeigen, worin sich Flüssigkeits- und Dampfcurve berühren. Blicke die Zusammensetzung dieses Maximalgemisches bei Verschiebung der Temperatur ungeändert, so wurden für diese Mischung die beiden Grenzkurven stets in eine p, t -Kurve zusammenfallen, welche zu gleicher Zeit die höchsten Punkte der p, t, x -Fläche bilden wurde. Im allgemeinen verschiebt sich aber der Gehalt der Maximalmischung mit der Temperatur, daher werden für jedes Gemisch nur bei einer einzigen Temperatur die beiden Grenzkurven zusammenfallen, sie bekommen daher im allgemeinen die Gestalt der Fig. 43

Fig. 43

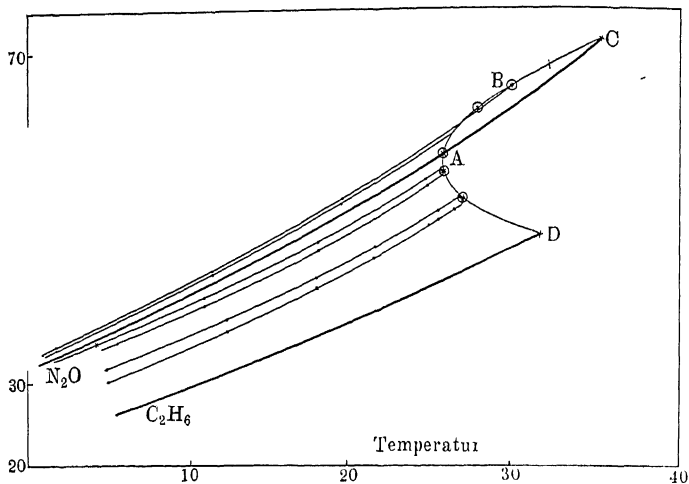
Mit der Temperatur verschiebt sich der Berührungspunkt zu anderen Konzentrationen, und die Kurve, welche auf der p, t, x -Fläche alle diese Punkte verbindet, ist jetzt die Maximumkurve, welche die linke Begrenzung der p, t -Projektion bildet.



Für die meisten Systeme, die bei niedrigen Temperaturen ein Gemisch mit Druckmaximum aufweisen, ist die Verschiebung dieses Maximums nicht bis zur kritischen Gegend verfolgt. Es besteht also die Möglichkeit, daß für einzelne die Maximumkurve sich bei Temperaturerhöhung so weit verschiebt, daß sie auf eine der Seiten trifft, also bei noch höheren Temperaturen das Maximum verschwindet. In den Beispielen, die bis zur

kritischen Gegend untersucht sind, hat es sich jedoch herausgestellt, daß das Maxi um bis zum Ende bestehen bleibt, und daß in allen diesen Fällen die kritische Kurve ein Temperaturinimum aufweist. Fig. 44 stellt einen derartigen Fall dar für das System $\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$, das von Kuenen¹⁾ untersucht wurde. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Systemen $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ und $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$, die ebenfalls von Kuenen untersucht

Fig. 44.



sind, und beim System $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_6$ von Quint²⁾. Nach der Theorie von van der Waals ist das Zusammenfallen von Maximumdruck und Minimum der kritischen Temperaturen wenigstens bei solchen Paaren, die keinen zu großen Unterschied der kritischen Temperaturen zeigen, zu erwarten.

Die kritische Kurve CD , Fig. 44, weist zwei besondere Punkte auf, die Minimumtemperatur A und den Punkt B , wo die Maximumkurve die kritische Kurve trifft. van der Waals hat bewiesen, daß die Maximumkurve in B die kritische Kurve berührt. Für das Gemisch, dessen kritische Temperatur in A liegt, fallen die Punkte P und R der Grenzkurven zusammen, für das Gemisch, dessen kritische Temperatur in B liegt, ist dieser Punkt zu

¹⁾ Zeitschr f physik Chem. 24, 667 (1897) — ²⁾ Siehe S. 37

gleicher Zeit ein Berührungspunkt der Grenzkurven, so daß hier die Punkte P , M , R alle drei zusammenfallen. Für dieses einzige Gemisch sind also die kritischen Umstände völlig denjenigen eines einheitlichen Stoffes gleich.

Der Teil CB der kritischen Kurve stimmt mit Fig. 39, der Teil BA mit Fig. 40, der Teil AD mit Fig. 38. Daher haben wir successiv auf den Grenzkurven die Reihenfolge PMR , $M RP$, $M PR$. Auch daraus ergibt sich notwendigerweise das Zusammenfallen von P und R in A und von P , M und R in B .

Daß in den ersten beiden Teilen der kritischen Kurve die retrograde Verdampfung nicht mit völliger Sicherheit konstatiert werden konnte, liegt an der großen Annäherung der Punkte P , M , R .

6. Die Maximumkurve.

Der Ort des Maximumdruckes verschiebt sich mit der Temperatur. Für den Gang dieser Verschiebung hat van der Waals abgeleitet¹⁾, daß bei Paaren normaler Stoffe, wo eine Minimumtemperatur der kritischen Kurve (Punkt A Fig. 44) besteht, das Maximum sich von niedrigen Temperaturen, anfangend bei einem x -Wert gleich demjenigen des Punktes A , mit zunehmender Temperatur bis zum x -Wert des Punktes B verschiebt, wo die Maximumkurve die kritische berührt.

Dies wurde vor kurzem von Kuenen²⁾ am System $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ bestätigt. Punkt B entspricht hier 70 Mol.-Proz. CO_2 , A 55 Mol.-Proz. CO_2 . Für die Zusammensetzung der Mischung mit dem Maximumdruck wurde bei -50° 56 Proz. CO_2 gefunden, also der Gehalt des Punktes A .

Die Bewegung der Maximumkurve geht also nach höheren Temperaturen in der Richtung der Substanz mit dem höchsten Druck. In den Systemen $\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$ und $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_6$ ist dafür auch eine Andeutung gefunden, wegen des geringen Umfangs des Temperaturgebietes waren hier jedoch die Verschiebungen nur gering.

¹⁾ Kontinuität II, S. 120

Bis jetzt ist kein Paar normaler Stoffe bekannt, wo die kritische Kurve keine Minimumtemperatur aufweist und dennoch eine Maximumkurve besteht. Dieser Fall zeigt sich dagegen bei einem System anomaler Stoffe, nämlich Propylalkohol und Wasser. Hier steigt nach Kuenen¹⁾ die kritische Temperatur von 264° beim Alkohol bis zu 277° für die Mischung mit dem Maximumdruck (± 25 Proz. H_2O), und weiter für die wasserreicheren Mischungen, wobei es unbekannt ist, ob der kritische Druck ein Maximum erreicht oder fortwährend bis zum Wasserdampf steigt.

Bei dieser Mischung scheint die Verschiebung des Ortes des Maximumdruckes bis an die kritische Temperatur äußerst klein zu sein. Bei anderen Systemen anomaler Stoffe sind die Daten darüber wenig genau. Die meisten lassen sich jedoch unter die empirische Regel zusammenfassen, daß die Konzentration der Mischung mit dem Maximumdruck sich bei Temperaturerhöhung in der Richtung der Komponente verschiebt, deren Dampfdruckkurve am stärksten steigt.

	Komponenten		Temperatur- intervall Grad	Verschiebung des Maximums	Beobachter
	A	B			
1	Propylalkohol	Wasser	20 — 88	Nach A	Konowalow
2	Wasser	Buttersäure	20 — 99	" "	"
3	Athylalkohol	Benzol	35 — 67	23,4 — 31,4 Proz. A)	Ryland
4	Methylalkohol	"	25 — 58	33,1 — 38,1 " "	"

In diesen Beispielen ist A die Kurve, die am stärksten steigt, in Nr. 2 und 4 befindet diese sich außerdem immer oberhalb der Kurve von B, in Nr 1 nur oberhalb des Druckkreuzungspunktes bei 55°, in Nr 4 liegt dieser Punkt bei etwa 65°. Daher bewegt sich in diesen Beispielen die Maximumkurve unterhalb

¹⁾ Phil. Mag [6] 4, 116 (1902) — ²⁾ Dieselbe Verschiebung läßt sich auch aus den Versuchen von Lehfeldt und Thayer (siehe Tabellen S. 37 und 71) ableiten. Die obigen Zahlen sind Gewichts-Prozente

dieser Punkte bei Temperaturerniedrigung zur Seite der Komponente mit dem größten Drucke.

Für das System Alkohol + CS₂, wo die Alkoholkurve am stärksten steigt, so daß sie die CS₂-Kurve bei etwa 180° durchkreuzt, fände nach Bestimmungen von Brown, Bussy und Baignet in der Nähe von 50° eine Verschiebung nach der CS₂-Seite statt, was nicht mit obiger Regel stimmen würde. Jedoch sind die Zahlen sehr unsicher.

Ebenso wäre das System Benzol und Essigsäure abweichend. Nach Zawidzki (S. 30) besteht bei 50° noch kein Maximum. Nach Nernst (S. 78) besteht bei 80° ein Minimumsiedepunkt (also Maximumdruck) bei 2 Proz. Essigsäurebeimischung. Vermutlich fängt also das Maximum bei etwa 75° an aufzutreten und verschiebt sich also, wenigstens anfänglich, nach der Seite der Essigsäure, wiewohl die Benzolkurve am stärksten steigt. Das Verhältnis $\frac{P_{\text{Benzol}}}{P_{\text{Essigs}}}$ nimmt dagegen ab. Wählt man dies aber als Kriterium für die Bewegung des Maximums, so wurde Beispiel Nr. 2 nicht stimmen.

Es bleibt also der weiteren Forschung überlassen, die Haupttypen der Bewegung der Maximumkurve bei Mischungen, in denen anomale Substanzen vorkommen, zu bestimmen. Vielleicht giebt es Paare, wobei die Maximumkurve nur in einem beschränkten Temperaturgebiete auftritt, indem sie von der einen zur anderen Seite verläuft, bevor die kritische Gegend erreicht wird. Am meisten Wahrscheinlichkeit bietet dieser Fall bei solchen Paaren, deren Dampfdruckkurven sich bei mittleren Temperaturen unter großem Winkel kreuzen.

Nur eine einzige Kategorie von Flüssigkeitspaaren laßt eine unveränderte Lage des Punktes des Maximumdruckes bei allen Temperaturen vorherrschen, nämlich die Mischungen optischer Antipoden. Wenn solche ein Maximum zeigen, so wird dieses immer bei 50 Mol-Proz liegen. Beispiele fehlen.

7. Flächen mit einer Minimumkurve.

So wie aus den p, x -Kurven mit einem Maximum eine p, x, t -Fläche mit einer Maximumkurve entsteht, geben p, x -Kurven mit einem Minimum zu einer Minimumkurve auf der p, x, t -Fläche Veranlassung.

Was die Experimente betrifft, so ist hier die Sache umgekehrt wie bei der Maximumkurve. Wir hatten eine ziemlich reiche Ernte von p, x -Kurven mit einem Maximum, dagegen war sehr wenig von der Verschiebung der Konzentration des Maximums mit der Temperatur bekannt. Umgekehrt haben wir bis jetzt (S. 44) nur sehr wenig Kurven mit einem Minimum, die genau bekannt sind, doch wissen wir dagegen viel mehr von der Verschiebung dieses Minimums.

Hierfür ist zweierlei die Ursache; erstens giebt es unter den Paaren, die einen Minimumdruck (oder Maximumsiedepunkt) besitzen, sehr viele, die chemisch interessante Mischungen bieten, und zweitens läßt sich ohne Kenntnis der ganzen Kurve die Mischung, welche den Minimumdruck besitzt, leicht isolieren, entweder als rückständige Flüssigkeit beim Sieden unter konstantem Drucke, oder beim Durchleiten von trockener Luft bei konstanter Temperatur. Roscoe¹⁾ hat sich bei den Salzsäurelösungen überzeugt, daß beide Methoden bei bestimmter Temperatur genau zum selben Rückstand führen. Meistens ist auf diese Weise die dem Minimum entsprechende Konzentration viel scharfer als aus der ganzen Dampfdruck- oder Siedekurve zu bestimmen.

Folgende Tabelle giebt nun eine Übersicht der Verschiebungen des Minimumdruckes mit der Temperatur und, wo möglich, auch den Druck.

In allen diesen Beispielen, außer Nr. 8, ist 1 die Substanz mit dem größten Dampfdrucke. Daher ergibt sich aus der Tabelle, daß mit steigender Temperatur die Konzentration sich in Nr. 1 bis 5 und 9, 10 in der Richtung zur Komponente mit dem niedrigsten Drucke verschiebt, in Nr. 6 bis 8 dagegen

¹⁾ Lieb. Ann. 112, 347 (1859)

Nr.	Komponenten		p in mm	t Grad	x Mol-Proz B	Beobachter
	A	B				
1	Aceton	Chloroform	248	35	62	Zawidzki ¹⁾
	"	"	760	63,4	81	Thayer ²⁾
2	Wasser	Ameisensaure	—	15	37,0	Roscoe ³⁾
	"	"	760	107	48,3	" ³⁾
	"	"	1830	134,6	65,9	" ³⁾
3	HCl	H ₂ O	—	0	85,9	" ⁴⁾
	"	"	760	110	88,9	" ⁴⁾
	"	"	2500	± 147	90,2	" ⁴⁾
4	HBr	"	—	16	80,8	" ⁴⁾
	"	"	760	126	83,1	" ⁴⁾
	"	"	1952	153	84,0	" ⁴⁾
5	HJ	"	—	19	82,3	" ⁴⁾
	"	"	270	100	83,6	" ⁴⁾
	"	"	774	127	84,3	" ⁴⁾
6	HF	"	—	15	69,8	" ⁴⁾
	"	"	760	—	65,4	" ⁴⁾
7	HNO ₃	"	—	13	66,3	" ⁴⁾
	"	"	735	120,5	62,2	" ⁴⁾
	"	"	1220	—	61,6	" ⁴⁾
8	Pyridin	Ameisensaure	36	75	71,6	André ⁵⁾
	"	"	760	149	72,8	" ⁵⁾
9	"	Essigsäure	85	80	50	Zawidzki ⁶⁾
	"	"	760	140	60	André ⁵⁾
10	"	Propionsäure	15	61	61,5	" ⁵⁾
	"	"	760	151	67	" ⁵⁾

in umgekehrter Richtung, bei Nr 2 unterhalb 100°, wo Ameisensäure den größten Druck hat.

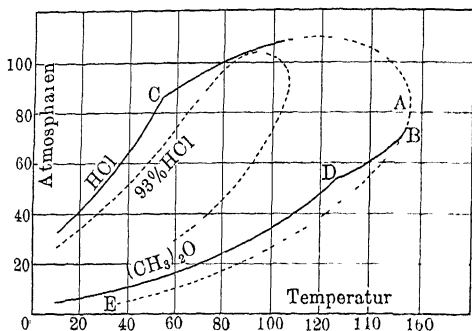
System Nr. 2 weist die stärkste Verschiebung auf, so daß hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß bei genügend

¹⁾ Tabelle S 14 — ²⁾ Tabelle S 76 — ³⁾ Lieb Ann 125, 321 (1863)
Die Druckkurven von Konowalow und Kahlbaum, Zeitschr f physik
Chem 13, 50 (1894), lassen keine genaue Bestimmung zu — ⁴⁾ Lieb Ann
116, 203 (1860) — ⁵⁾ Siehe S 76 — ⁶⁾ Siehe S 44

hoher Temperatur das Minimum an der Seite der Ameisensäure verschwindet.

Im grofsen und ganzen ist die Sachlage also umgekehrt wie bei den Flächen mit einer Maximumkurve. Bei den Mischungen von Trimethylamin mit Ameisen- und Essigsäure (siehe Tabelle S. 77) hat André keine Änderung der Lage des Minimums zwischen 760 und 16 mm beobachten können. Doch wird dem nur die Bedeutung zuzuschreiben sein, dafs die Änderung sehr gering sei.

Fig. 45.



Vollige Gleichheit der Konzentration bei Temperatur- und Druckänderung ist auch hier wohl nur bei Gemischen wie diejenigen optischer Antipoden zu erwarten, wo die Eigenschaften der Komponenten bei allen Temperaturen völlig einander gleich sind.

Einen ersten Versuch, die p, t, x -Fläche mit einer Minimumkurve bis in die kritische Gegend zu verfolgen, bietet die Untersuchung Kuenens¹⁾ über das System $\text{HCl} + (\text{CH}_3)_2\text{O}$ (Fig. 45). In Übereinstimmung mit den Erwartungen von van der Waals²⁾ liegt hier ein Maximum A der kritischen Temperatur vor, doch ist die Figur wegen eintretenden chemischen Umsatzes zwischen den Komponenten nicht vollständig zu bestimmen gewesen. Daher sind auch keine genauen Angaben über die Änderung der Konzentration auf der Minimumkurve BE bekannt. Für 0° ist diese von Friedel auf 54,5 Mol-Proz. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ bestimmt (S. 53).

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 485 (1891) — ²⁾ Kontinuität 2, 121

Ein Verschwinden des Minimumdruckes in der kritischen Gegend zeigt nach Kuenen¹⁾ die Mischung Aceton und Chloroform. Auch existiert hier keine maximale kritische Temperatur. Die Untersuchung von Caubet (siehe S. 48) sollte am System $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{SO}_2$ sowohl eine Maximum- als eine Minimumkurve nachgewiesen haben. Wie oben bemerkt wurde, ist die Sicherheit dieses Befundes sehr zweifelhaft²⁾.

8. Ableitung der p, x - und der x, t -Kurven aus den p, t -Kurven und ihre Gestalt in der kritischen Gegend

Bei nicht zu hohen Temperaturen und Drucken hat man meistens die Dampfdruck- und die Siedekurven direkt bestimmt und es kann dabei vielfach auch die Gaskurve in beiden Fällen bestimmt werden. Bei größeren Drucken und höheren Temperaturen ist dagegen die Bestimmung der p, t -Kurven viel bequemer; daher sind alle Beobachtungen in der kritischen Gegend der Gemische auch in letzterer Weise ausgeführt, indem man ein Gasgemisch bestimmter Konzentration in ein Rohr von Cailletet einfuhrte und bei verschiedenen Temperaturen den Anfangs- und den Enddruck der Verflüssigung bestimmte, wobei mittels eines elektromagnetischen Rührers für gute Durchmischung gesorgt wurde.

Hat man nun für eine genügende Anzahl Konzentrationen auf diese Weise die p, t -Kurven bestimmt, wie z. B. in Fig. 42 beim System $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ der Fall ist, dann ist es leicht, aus dieser Figur auch wieder die p, x - und die x, t -Kurven abzuleiten. Man hat natürlich nur entweder für eine bestimmte Temperatur oder für einen bestimmten Druck die Schnittpunkte der oberen und unteren Zweige der Schleifen mit der für diese Temperatur oder diesen Druck gezogenen vertikalen oder horizontalen Geraden abzulesen, um für die bekannten Konzentrationen sowohl der flüssigen als der dampfförmigen Phase die p - oder t -Werte zu finden. Vereinigt man diese zu einer neuen graphischen Dar-

¹⁾ Phil. Mag. [6] 4, 121 (1902) — ²⁾ Siehe Kuenen, Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 43 (1902)

stellung, worin die Konzentrationen als Abscissen gewählt werden, so hat man die fraglichen p, x - und x, t -Kurven. Natürlich ist genaue Kenntnis derselben nur möglich, wenn die Anzahl der p, t -Kurven nicht zu klein ist.

Auf diese Weise kommt man für die Flächen einfacher Gestalt zu folgenden Schemata der p, x -Kurven zwischen den kritischen Temperaturen C und D . In Fig. 46 ist der Fall dar-

Fig. 46.

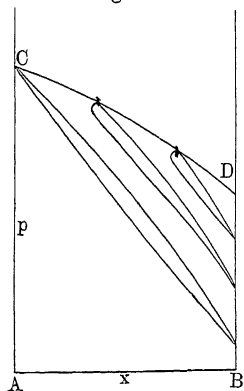
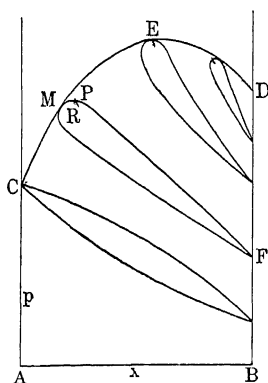


Fig. 47.



gestellt, wie er sich bei $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ zeigen wird (S. 88) Fig. 47 giebt die Reihe der Isothermen, die sich aus Fig. 42 herleitet. Oberhalb der niedrigsten kritischen Temperatur C fließen die zwei p, x -Kurven zu einer Schlinge zusammen, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung stets weiter von der A -Axe entfernt, um zuletzt bei der kritischen Temperatur von B zu verschwinden.

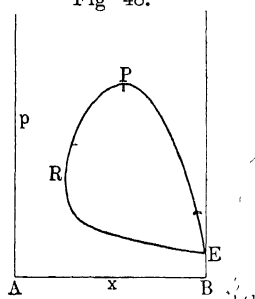
Da im p, x -Diagramm die koexistierenden Phasen auf einer horizontalen Gerade liegen, so werden beide Phasen im Maximumpunkte der Schlingen identisch. Diese Punkte stimmen also mit den kritischen Punkten P der p, t -Kurven überein. PP' ist also der Flüssigkeitszweig, $PMRF$ der Gaszweig. Der Punkt R stimmt mit den Punkten R der p, t -Kurven überein, daher findet zwischen den Konzentrationen der Punkte P und R bei Druckerhöhung retrograde Kondensation statt und es können die jedesmaligen Quantitäten Flüssigkeit und Dampf mit ihren Zusammen-

setzungen auf den horizontalen Geraden abgelesen werden. Die umhüllende Kurve CD berührt die p, x -Kurven in den Punkten M (in Fig. 46 und der oberen Hälfte von Fig. 47 liegt M rechts von P).

Den p, x -Schlingen ko t noch eine ganz besondere Bedeutung zu, da sie uns in Stand setzen, eine Erklärung für merkwürdige Erscheinungen zu geben, welche sich zeigen, wenn Gase oberhalb ihrer kritischen Temperatur in Flüssigkeiten unter grossen Drucken gepresst werden. In solchen Fällen ist A also das Gas, dessen kritische Temperatur C sehr viel niedriger liegt als diejenige der Flüssigkeit B . Bei kleinen Drucken ist in solchen Fällen meistens die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit gering (siehe S. 31) und es besteht ein sehr grosser Unterschied zwischen der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit, d. h. die Flüssigkeitskurve EP (Fig. 48) steigt sehr stark und die Gaskurve ER anfänglich sehr schwach. Da vorausgesetzt wird, dass man bei einer Temperatur oberhalb C arbeitet, so können beide nicht bis zur A -Axe durchlaufen, sondern müssen sich — wenn die beiden Substanzen in

allen Verhältnissen mischbar sind — zu einer Schlinge $ERPE$ vereinigen. Ihr Punkt P liegt dann (siehe S. 88) im allgemeinen bei sehr hohen Drucken und die Schlinge bekommt etwa die Gestalt wie Fig. 48, worin die Gaskurve von R nach P sich stark erhebt und stark nach rechts umbiegt¹⁾. Hartmann (l. c.) hat hierauf zuerst aufmerksam gemacht und solch eine Gestalt der p, x -Kurve erklärt

Fig. 48.



in einfacher Weise die Resultate der Versuche von Villard²⁾, welcher fand, dass durch Hineinpresse von Wasserstoff, Sauerstoff oder Methan in Brom, C_2H_4 , Cl und Aether, diese Flüssigkeiten bei Drucken von 200 bis 500 Atm sich in viel stärkerem Masse im Dampfe lösten, als mit ihrem eigenen Dampfdrucke bei der Beobachtungstemperatur übereinstimmte. Er hat also wohl

¹⁾ Daher muls hier retrograde Kondensation auftreten, wie auch von Villard beobachtet ist — ²⁾ Journ. de Physique [3] 5, 455 (1896)

bei diesen Versuchen die Teile der Gaskurve RP realisiert; denn wenn diese stark steigen, berechnet sich für die Flüssigkeit B aus dem Totaldruck und der Konzentration ein viel größerer Partialdruck als der Druck in E . Es liegen noch keine genaue Daten vor, um die Versuche an der Theorie von van der Waals zu prüfen. Aus derselben geht jedoch bereits hervor, daß die

Fig. 49.

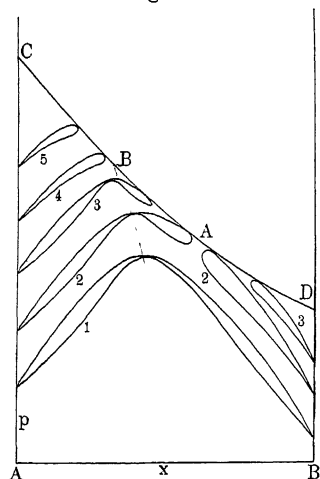
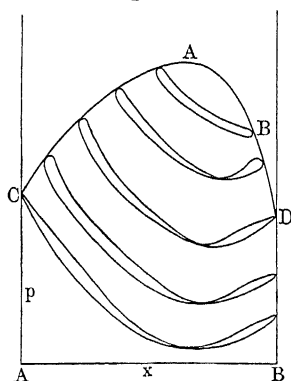


Fig. 50.



Erhöhung der Löslichkeit der Flüssigkeit in den komprimierten Gasen von deren Natur abhängig sein wird, wie auch qualitativ von Villard gefunden wurde.

Die Erscheinung ist darum auch nicht zu verwechseln mit der Vermehrung des Dampfdruckes durch Pressung, im allgemeinen ist der Einfluß des komprimierten Gases viel stärker als derjenige der Pressung allein¹⁾.

Die betrachteten Beispiele bezogen sich alle auf p, t -Flächen einfacher Art. Auch für den Fall, daß diese eine Maximum- oder Minimumkurve zeigen, ist es leicht, die p, x -Kurven in der kritischen Gegend daraus abzuleiten. Nehmen wir als Beispiel für eine Fläche mit Maximumkurve die Fig. 44, so sieht man darin leicht, daß für Temperaturen unterhalb der Minimum-

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 215

temperatur A der kritischen Kurve die p, x -Kurven die gewöhnliche Gestalt mit einem Maximum haben, Kurve 1, Fig. 49. Ober-

Fig. 51

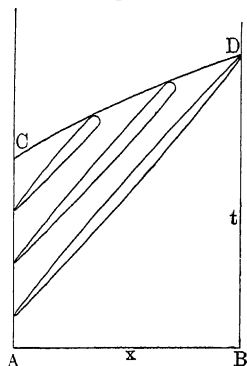
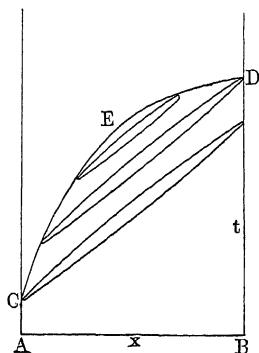


Fig. 52.



halb der Temperatur A tritt bei der zu diesem Punkte gehörenden Konzentration eine Spaltung der p, x -Kurven in zwei Schlingen ein (Nr. 2).

Bei weiterer Temperaturerhöhung weichen beide Teile weiter aus einander (Nr. 3). Die rechte Schlinge verschwindet bei der

Fig. 53

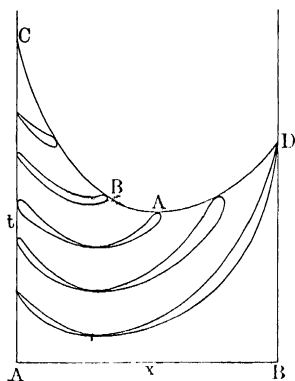
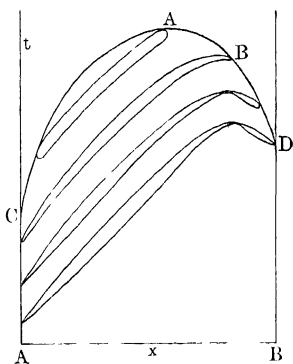


Fig. 54



kritischen Temperatur D Oberhalb der Temperatur des Punktes B der kritischen Kurve hat sich der linke Teil so weit zur A -Achse zurückgezogen, daß das Maximum verschwunden ist (Nr. 4),

und schliesslich verschwindet auch dieser Teil gänzlich bei der kritischen Temperatur C . Derartige Aufeinanderfolge der Gestalten der p, x -Kurven lassen sich aus Kuenens Versuchen ableiten, sind aber in vollkommener Weise von Quint beim System $\text{HCl}(A) + \text{C}_2\text{H}_6(B)$ studiert, von dem Fig. 49 (a. S. 100) ein schematisches Bild giebt.

Bei denjenigen Temperaturen, für die zwei Schlingen bestehen, giebt es also zweierlei Konzentrationen, wo Gleichheit der beiden Phasen eintreten kann; auf der rechten Seite tritt dieser kritische Punkt bei einem Maximumdruck ein, auf der linken bei einem Minimumdruck.

Ebenso wird man leicht aus der Fläche Fig. 45 die Aufeinanderfolge der p, x -Kurven zwischen der niedrigsten kritischen Temperatur C und der Maximumtemperatur A der kritischen Kurve ableiten können (Fig. 50 a. S. 100). Hier bleibt es stets eine Schlinge, die sich zuerst von der A -Achse, nachher oberhalb D auch von der B -Achse löst, und oberhalb B ihr Minimum verliert. Zwischen den Temperaturen D und B hat jede Schlinge zwei kritische Punkte; beide einem Maximumdruck entsprechend, wo Flüssigkeits- und Dampfzweig ineinander übergehen.

Zwischen den Temperaturen B und A giebt es auch zwei kritische Punkte, doch hat derjenige zur rechten Seite einen Minimumdruck.

Auch die t, x -Kurven bei steigenden Drucken in der kritischen Gegend können leicht aus den p, t, x -Flächen abgeleitet werden und die Figg. 51 bis 54 (a. v. S.) geben die Sachlage für dieselben Umstände wieder, wofür die p, x -Kurven Fig. 46, 47, 49 und 50 gelten.

In allen diesen Figuren berührt die umhüllende Kurve CD die t, x -Kurven in den Punkten R , während der Übergang zwischen Flüssigkeits- und Dampfzweig, also der kritische Punkt, bei den Schlingen im Punkte der Maximumtemperatur liegt, und eventuell (Fig. 52 und 54) bei einzelnen Drucken auch in einem zweiten Punkte, der eine Minimumtemperatur angiebt

§. 3. Räumliche Darstellung der Existenzgebiete der Phase und ihrer Komplexe, welche eine Flüssigkeit und Dampf und die beiden Komponenten als feste Phase auftreten.

I. Allgemeines.

Die zweiblättrige p, t, x -Fläche (Fig. 37) gab eine vollständige Übersicht der Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit für alle Konzentrationen. Diese Fläche, oben durch die kritische Kurve, seitlich durch die Dampfdruckkurven der beiden Komponenten begrenzt, würde sich nun nach unten bis zum absoluten Nullpunkt ausdehnen, wenn nicht zuvor neue Phasen aufträten.

Wir wollen jetzt in erster Linie das Auftreten fester Phasen betrachten und wählen dafür zunächst den einfachsten Fall, daß nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten, so daß wir vorläufig feste chemische Verbindungen und Mischkristalle ausschließen.

Es ist also die Frage, auf welche Weise die zweiblättrige p, t, x -Fläche bei Temperaturerniedrigung durch das Auftreten der festen Komponenten abgegrenzt wird, und wie sich die bildlichen Darstellungen der neuen Phasenkomplexe miteinander und mit den p, t, x -Flächen verknüpfen.

Nur auf diese Weise ist es möglich, eine vollkommene und klare Einsicht in den Zusammenhang der existierenden Phasenkomplexe zu erhalten, und daher schicke ich diese Ableitung voraus, welche von mir bereits seit 1896 in meinen Vorträgen gegeben ist¹⁾

¹⁾ Bancroft hat (Journ. of Phys. Chem. 3, 1, 1899) etwas ähnliches versucht, indem er die Partialdrucke der beiden Komponenten in der Zeichnung darstellte. Er hat diese Methode aber nicht so weit ausgearbeitet, daß der Zusammenhang aller binären Gleichgewichte dadurch zum Ausdruck gebracht wurde. Die behandelten Teile scheinen mir weniger übersichtlich als die von mir erhaltenen Schemata, seine Methode giebt keine Gelegenheit, die Zusammensetzung der flüssigen Phasen bildlich darzustellen, und läßt auf diejenige der Dampfphasen nur schließen im einfachsten Falle, daß keinerlei Wechselwirkung zwischen den Dampfmolekeln der Komponenten stattfindet.

und schliesslich verschwindet auch dieser Teil gänzlich bei der kritischen Temperatur C . Derartige Aufeinanderfolge der Gestalten der p, x -Kurven lassen sich aus Kuenens Versuchen ableiten, sind aber in vollkommener Weise von Quint beim System $\text{HCl}(A) + \text{C}_2\text{H}_6(B)$ studiert, von dem Fig. 49 (a. S. 100) ein schematisches Bild giebt.

Bei denjenigen Temperaturen, für die zwei Schlingen bestehen, giebt es also zweierlei Konzentrationen, wo Gleichheit der beiden Phasen eintreten kann; auf der rechten Seite tritt dieser kritische Punkt bei einem Maximumdruck ein, auf der linken bei einem Minimumdruck.

Ebenso wird man leicht aus der Fläche Fig. 45 die Aufeinanderfolge der p, x -Kurven zwischen der niedrigsten kritischen Temperatur C und der Maximumtemperatur A der kritischen Kurve ableiten können (Fig. 50 a. S. 100). Hier bleibt es stets eine Schlinge, die sich zuerst von der A -Achse, nachher oberhalb D auch von der B -Achse loslost, und oberhalb B ihr Minimum verliert. Zwischen den Temperaturen D und B hat jede Schlinge zwei kritische Punkte; beide einem Maximumdruck entsprechend, wo Flüssigkeits- und Dampfzweig ineinander über-

— ischen den Temperaturen B und A giebt es auch zwei tische Punkte, doch hat derjenige zur rechten Seite einen Minimumdruck.

Auch die t, x -Kurven bei steigenden Drucken in der kritischen Gegend können leicht aus den p, t, x -Flächen abgeleitet werden und die Figg. 51 bis 54 (a. v. S.) geben die Sachlage für dieselben Umstände wieder, wofür die p, x -Kurven Fig. 46, 47, 49 und 50 gelten.

In allen diesen Figuren berührt die umhüllende Kurve CD die t, x -Kurven in den Punkten R , während der Übergang zwischen Flüssigkeits- und Dampfzweig, also der kritische Punkt, bei den Schlingen im Punkte der Maximumtemperatur liegt, und eventuell (Fig. 52 und 54) bei einzelnen Drucken auch in einem zweiten Punkte, der eine Minimumtemperatur angiebt.

§. 3. Raumliche Darstellung der Existenzgebiete der Phasen und ihrer Komplexe, wenn eben Flüssigkeit und Dampf und die beide Komponenten als feste Phasen auftreten.

I. Allgemeines.

Die zweiblättrige p, t, x -Fläche (Fig. 37) gab eine vollständige Übersicht der Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit für alle Konzentrationen. Diese Fläche, oben durch die kritische Kurve, seitlich durch die Dampfdruckkurven der beiden Komponenten begrenzt, würde sich nun nach unten bis zum absoluten Nullpunkt ausdehnen, wenn nicht zuvor neue Phasen aufträten.

Wir wollen jetzt in erster Linie das Auftreten fester Phasen betrachten und wählen dafür zunächst den einfachsten Fall, daß nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten, so daß wir vorläufig feste chemische Verbindungen und Mischkrystalle ausschließen.

Es ist also die Frage, auf welche Weise die zweiblättrige p, t, x -Fläche bei Temperaturerniedrigung durch das Auftreten der festen Komponenten abgegrenzt wird, und wie sich die bildlichen Darstellungen der neuen Phasenkomplexe miteinander und mit den p, t, x -Flächen verknüpfen.

Nur auf diese Weise ist es möglich, eine vollkommene und klare Einsicht in den Zusammenhang der existierenden Phasenkomplexe zu erhalten, und daher schicke ich diese Ableitung voraus, welche von mir bereits seit 1896 in meinen Vorträgen gegeben ist¹⁾.

¹⁾ Bancroft hat (Journ. of Phys. Chem. 3, 1, 1899) etwas ähnliches versucht, indem er die Partialdrucke der beiden Komponenten in der Zeichnung darstellte. Er hat diese Methode aber nicht so weit ausgearbeitet, daß der Zusammenhang aller binären Gleichgewichte dadurch zum Ausdruck gebracht wurde. Die behandelten Teile scheinen mir weniger übersichtlich als die von mir erhaltenen Schemata, seine Methode giebt keine Gelegenheit, die Zusammensetzung der flüssigen Phasen bildlich darzustellen, und läßt auf diejenige der Dampfphasen nur schließen im einfachsten Falle, daß keinerlei Wechselwirkung zwischen den Dampfmoлекуlen der Komponenten stattfindet.

Einfachheitshalber beschränke ich mich auf den Fall, daß die p, t, x -Fläche für Flüssigkeit und Dampf von der Seite von A zur Seite von B stetig absteigt, so daß Maxima oder Minima nicht auftreten. Die Abänderungen, welche diese verursachen, sind ohne große Muhe anzubringen, wenn einmal die ganze Raumfigur richtig verstanden ist.

Dagegen wird als Ausgangspunkt die Flüchtigkeit beider Komponenten angenommen. Nur unter dieser Voraussetzung ist der Zusammenhang der Phasenkomplexe verständlich zu machen, wie später mehrfach zu Tage treten wird. Auch sind hier wieder die Einschränkungen, welche entstehen, wenn die eine oder beide Komponenten keinen bemerkbaren Dampfdruck zeigen, leicht einzusehen. Es besteht um so weniger ein Bedenken gegen die Annahme der allgemeinen Flüchtigkeit aller Stoffe, als in den letzten Jahren sich die Beispiele stark vermehrt haben, daß bei höheren Temperaturen Stoffe sehr merkbar verdampfen, an welchen bei niedrigen Temperaturen praktisch keine Verdampfung nachgewiesen werden kann.

II. Die Gleichgewichte für fest, flüssig und Dampf.

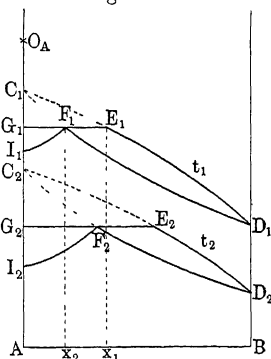
1 A ist die Komponente, welche im festen Zustande auftritt.

Die neuen Gleichgewichte, zu denen wir gelangen, wenn die beiden Komponenten A und B im festen Zustande auftreten, sind alle in Tafel I bildlich dargestellt. Der Kurze wegen bezeichnen wir festes A mit S_A , festes B mit S_B , die flüssige Phase mit L , die Dampfphase mit G . O_A und O_B seien die Punkte, wo die reinen Komponenten unter Dampfdruck erstarren. Dasselbst gehen also die Dampfdruckkurven CO_A und DO_B der flüssigen Phasen in die Dampfkurven O_AL und O_BK von festem A und festem B über. In dieser und den folgenden Raumfiguren ist ebenso wie in § 2 die Komponente A stets diejenige mit dem größten Dampfdruck. Da sehr oft die Regel zutrifft, daß solche Stoffe auch den niedrigsten Schmelzpunkt haben, so ist dieser Fall in allen Darstellungen angenommen. Ubrigens tritt bei umgekehrter Lage kein wesentlicher Unterschied in den Verhältnissen ein.

Betrachten wir zuerst die Bedingungen, unter denen die Komponente A im festen Zustande aus flüssigen Gemischen, die mit ihren Dämpfen im Gleichgewicht sind, sich ausscheidet. Da wir vorausgesetzt haben, daß die p, t, x -Flächen von A nach B absteigen, ist für eine flüssige Phase, die auch B enthält, der Dampfdruck bereits kleiner als für die reine Flüssigkeit A ; überdies enthält dieser Dampf sowohl B als A , daher ist bei der

Temperatur des Schmelzpunktes O_A der partielle Dampfdruck von A über der flüssigen Mischung sicher kleiner als der Dampfdruck von flüssigem und festem A , und deshalb kann festes A neben dieser Flüssigkeit und diesem Dampfe nicht bestehen. Die Möglichkeit dazu tritt aber bei niedriger Temperatur auf, wie aus Fig. 55 erhellt. In dieser Figur sind $C_1 E_1 D_1$ und $C_1 F_1 D_1$ die Flüssigkeits- und Dampf-

Fig. 55.



kurven für eine Temperatur die wenig niedriger liegt als O_A . C_1 ist also der Dampfdruck von flüssigem A unterhalb seines Schmelzpunktes, daher liegt der Dampfdruck von festem A etwas niedriger¹⁾ und wird durch I_1 dargestellt.

Es können jetzt eine Flüssigkeit E_1 und ein Dampf F_1 gewählt werden, die mit festem A im Gleichgewicht stehen, wenn nur ihr Gleichgewichtsdruck $x_1 E_1 = x_2 F_1$ so groß genommen wird, daß der partielle Druck von A gleich $A I_1$ wird.

Dazu muß²⁾:

$$\frac{x_2 B}{A B} \times x_2 F_1 = A I_1.$$

Dieser Bedingung kann nun immer genügt werden, und es giebt auch nur ein bestimmtes Phasenpaar, daß derselben ge-

¹⁾ Siehe erstes Heft, Seite 65. — ²⁾ Hierbei ist vorausgesetzt, daß im Dampf keine partielle Vereinigung zwischen den Molekülen A und B stattfindet. Dann wäre der Partialdruck für A kleiner und x_2 und x_1 müßten näher an A genommen werden, um ihn gleich $A I_1$ zu machen.

nügt, nämlich ein Dampf von der Zusammensetzung x_2 und eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung x_1 . Umgekehrt kann festes A neben diesen beiden Phasen nur bei derjenigen Temperatur t_1 bestehen, für die das Kurvenpaar $C_1 D_1$ gilt.

Wählt man eine noch niedrigere Temperatur t_2 , für welche das Kurvenpaar $C_2 D_2$ gilt, so ist $A I_2$ der Dampfdruck von festem A . So lange man sich nicht zu weit vom Schmelzpunkt entfernt, ist $C_2 I_2 > C_1 I_1$ ¹⁾, und es müssen daher F_2 und E_2 mehr nach rechts verschoben sein, verglichen mit F_1 und E_1 , wenn nämlich zweitens angenommen wird, daß die Kurvenpaare $C_1 D_1$ und $C_2 D_2$ sich nahezu parallel verschieben, wie es auch bei kleiner Temperaturänderung der Fall ist²⁾. Also umgekehrt: Je größer die Konzentration der Flüssigkeit an B wird, desto niedriger wird die Temperatur, bei der festes A neben ihr und ihrem Dampf auftreten kann. Bei t_1 können die Kurventeile $E_1 D_1$ und $F_1 D_1$, bei t_2 $E_2 D_2$ und $F_2 D_2$ fortbestehen, weil neben ihnen kein festes A auftreten kann. Dagegen sind jeweils die Kurventeile $C_1 E_1$, $C_1 F_1$ und $C_2 E_2$, $C_2 F_2$ nicht mehr existenzfähig, weil die dazu gehörenden Drucke so groß sind, daß der Partialdruck an A größer wäre als $A I_1$ oder $A I_2$. Daher würde sich festes A scheiden können.

Denkt man sich also eine Reihe von p, t, v -Figuren unterhalb der Temperatur des Schmelzpunktes O_A aufgetragen (Tafel I), so bekommt man darin zwei Raumkurven $O_A E$ und $O_A F$, die von O_A nach niedrigeren Temperaturen hin die Abgrenzung der stabilen Teile der Flüssigkeits- und der Dampfphase an der linken Seite bilden. Zu gleicher Zeit giebt die Raumkurve $O_A E$ die p, t, v -Werte für die flüssigen Phasen an, die neben festem A und Dampf bestehen können, die Kurve $O_A F$ ebenso die Dampfphasen, die mit festem A und Flüssigkeit koexistieren können.

Die feste Phase A , welche neben dieser Reihe von Flüssigkeiten und Dämpfen bestehen kann, ist natürlich jedesmal, was ihre

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 66 — ²⁾ Bei starker Temperaturerniedrigung hört die Gültigkeit beider Bedingungen auf und dadurch entsteht die Möglichkeit, daß die Konzentration der Flüssigkeit an B bei weiterer Temperaturerniedrigung wieder abnimmt

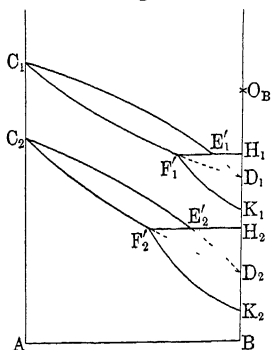
Zusammensetzung anbetrifft, die nämliche, aber bei einer bestimmten Temperatur ist diese Koexistenz nur möglich bei bestimmtem Druck, dem Koexistenzdruck der Phasen $E_1 F_1, E_2 F_2$ u.s.w., womit die Punkte $G_1 G_2 \dots$ auf der A -Achse entsprechen. Man bekommt daher in der linken Vertikalebene, welche die Figur (Taf. I) begrenzt, und die p, t -Darstellung für die Komponente A enthält, eine p, t -Kurve $O_A G_2 G$, welche für jede Temperatur den zugehörigen Druck angiebt. Da für jede Temperatur die Punkte EFG eine gleiche Höhe haben, ist also $O_A G_2 G$ auch die Projektion von $O_A E$ und von $O_A F$ auf die linke Vertikalebene. Sie liegt, wie unmittelbar aus der Betrachtung von Fig. 55 folgt, zwischen der Dampfdruckkurve von festem A und der Verlängerung $O_A C_2$ der Dampfdruckkurve von flüssigem A . Die drei Kurven $O_A G$, $O_A F$ und $O_A E$ geben zusammen im Temperatur-Druck-Konzentrations-Diagramm das Gleichgewicht von festem A mit Flüssigkeit und Dampf an. Es ist ein monovariantes Gleichgewicht, weil ein dreiphasiges, daher werden die Zustände der drei koexistierenden Phasen durch ein Kurventriplett angegeben, während das zweiphasige bivariate Gleichgewicht von Flüssigkeit mit Dampf durch ein Flächenpaar dargestellt wurde. Von den drei Kurven sind zwei Raumkurven, weil die Konzentration der flüssigen und der dampfförmigen Phase eine veränderliche ist, die dritte ist eine ebene p, t -Kurve, weil als feste Phase die in Zusammensetzung unveränderliche Komponente A genommen wurde. Die drei Kurven liegen zusammen in einer Cylinderfläche $EO_A GE$, da jede drei Punkte EFG auf einer Geraden liegen, die sich bei Temperaturänderung parallel verschiebt.

2 B ist die feste Komponente

In zweiter Linie betrachten wir das Auftreten von B als feste Phase. Bei der Temperatur O_B erstarrt die reine Flüssigkeit B . Es ist nun zu beweisen, daß eine A enthaltende Flüssigkeit bei einer niedrigeren Temperatur mit festem B im Gleichgewicht stehen kann. Es sei wieder (Fig. 56, a. f. S.) $C_1 E'_1 D_1$ und $C_1 F'_1 D_1$ das Kurvenpaar für die Temperatur t_1 . Wohl ist jetzt der Totaldruck jeder Flüssigkeit E'_1 größer als derjenige der

reinen B -Flüssigkeit BD_1 , aber wie wir in § 2 gesehen haben, ist doch meistens die Lage der Gaskurve eine solche, daß der Partialdruck von B in der Gasmischung mit steigendem Gehalt an A abnimmt¹⁾. Also kann bei einem bestimmten Gehalte an A eine Gasmischung F'_1 erreicht werden, deren Partialdruck an B bis auf den Wert BK_1 des Dampfdruckes von festem B gesunken ist. Der Dampf F'_1 und die damit koexistierende Flüssigkeit E'_1 können dann bei t_1 mit festem B im Gleichgewicht sein. Solange wir uns nicht zu weit von O_B entfernen, wird ähnlich wie in Fig. 55 bewiesen, daß bei niedriger Temperatur t_2 dasselbe Gleichgewicht erst

Fig. 56



mit F'_2 und E'_2 , also bei größerem Gehalte an A in Dampf und Flüssigkeit auftritt.

Bei t_1 und t_2 sind nun jeweils die Kurventeile $F'_1 D_1$, $E'_1 D_1$ und $F'_2 D_2$, $E'_2 D_2$ nicht mehr als stabile Zustände zu realisieren,

hier der Partialdruck von B größer wäre als BK_1 oder BK_2 und sich festes B ausscheiden würde.

In der Raumdarstellung Tafel I werden die Punkte $F'_1 E'_1$ und $F'_2 E'_2$ vereinigt zu den Kurven $O_B F$ und $O_B E$, welche von O_B zu niedrigen Temperaturen hin die Abgrenzung der stabilen Teile der Flüssigkeits- und Dampfphase an der rechten Seite darstellen. Diese Raumkurven geben die p, t, x -Werte für die flüssigen und die Dampfphasen an, welche mit festem B koexistieren können. Hierzu gehört als dritte Kurve die Kurve $O_B H$ in der rechten Vertikalebene, welche die $p_1 t_1$ -Werte für festes B angibt, das mit Flüssigkeit und Dampf bestehen kann. Die drei Kurven liegen zusammen auch jetzt wieder auf einer Cylinder-

¹⁾ Ausnahme bilden nur die p, x -Kurven (S. 99), welche nahe der kritischen Temperatur von B liegen, wenn diese zugleich sehr viel höher liegt als diejenige von A . Doch findet sogar hier zuerst Abnahme des Partialdruckes statt, und es muß daher auch, wenn der Schmelzpunkt von B nahe seiner kritischen Temperatur liegt, doch durch Beimischung von A diese Temperatur erniedrigt werden.

flache FO_BHF . Die Kurve O_BH läuft im Unterschiede mit O_AG nicht allein oberhalb der Dampfdruckkurve von festem B , sondern auch oberhalb der Verlängerung der Kurve für flüssiges B unterhalb O_B . Es ist sogar noch ein stärkerer Unterschied mit O_AG . Letztere läuft von O_A aus nach niedrigeren Drucken, was sofort erhellt, wenn man bedenkt, daß sie die Projektion der Kurven O_AE und O_AF ist, welche sich auf die Flüssigkeits- und Dampffläche von O_A aus zu niedrigeren Temperaturen und in der Richtung zur Komponente B bewegen, während genannte Flächen in beiden Richtungen absteigen.

Die Kurven O_BE und O_BF bewegen sich dagegen zu niedrigeren Temperaturen hin auf Flächen, die in dieser Richtung absteigen, zugleich aber nach A , in welcher Richtung die beiden ansteigen. Daher ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß O_BE und O_BF und somit auch O_BH von O_B nicht fallend, sondern steigend anfangen.

Wir werden später sehen, daß diese Möglichkeit sogar immer verwirklicht ist, so daß die Kurven O_BH , O_BE und O_BF von O_B anfänglich ansteigen, nachher absteigen. Deshalb ist es so in der Raumfigur gezeichnet.

III. Die Gleichgewichte für fest + Dampf, fest + fest + Dampf und fest + fest + flüssig + Dampf.

1 Die divarianten Gleichgewichte fest + Dampf

Kehren wir nochmals zu der Figur 55 zurück. Die stabilen Teile des Kurvenpaares für die Phasen $L + G$ erstrecken sich an der Seite von A nur bis zu E_1 und F_1 . In diesen Punkten können natürlich die Reihen der Gleichgewichtszustände nicht plötzlich aufhören, sondern es muß sich sowohl an F_1 als an E_1 eine andere Reihe Gleichgewichte anschließen.

Wir betrachten zuerst F_1 . Dieser Punkt stellt das Dampf-gemisch dar, neben dem die Flüssigkeit E_1 und die feste Phase S_1 , dargestellt durch G_1 , auftreten. Wenn E_1 , F_1 und G_1 koexistieren können, müssen auch F_1 und G_1 ohne E_1 in Gleichgewicht sein. Dieses zweiphasige Gleichgewicht Dampf + S_A ,

kann als divariantes Gleichgewicht bei jeder Temperatur bei einer Reihe von Drucken koexistieren; daher müssen F_1 und G_1 zu dieser Reihe gehören. Anfangspunkt für diese Reihe ist natürlich der Punkt I_1 , wo festes A mit seinem eigenen Dampfe beim Drucke $A I_1$ besteht.

Man kann aber festes A auch mit einer Reihe von Dämpfen in Gleichgewicht erhalten, die zunehmenden Gehalt an B haben. Dadurch verschiebt sich der Punkt, der die Zusammensetzung des Dampfes und seinen Druck angibt, nach rechts und nach oben, und wir bekommen die Dampfkurve $I_1 F_1$. Da wir als feste Phase die reine Komponente A angenommen haben, bleibt diese auf der A -Achse, der darstellende Punkt gehört aber ebenso zu zunehmenden Drucken, und zur Dampfkurve $I_1 F_1$ gehört die Linie $I_1 G_1$ für die Zustände der festen Phase. Denn wiewohl sich die Zusammensetzung der festen Phase nicht ändert, durchläuft sie doch, wenn sie unter wachsenden Druck gebracht wird, eine kontinuierliche Änderung aller ihrer Eigenschaften, welche bei konstanter Temperatur durch diesen Druck völlig bestimmt sind. Im Gleichgewicht: fest + Dampf erfährt also bei konstanter Temperatur sowohl die feste als die dampfförmige Phase eine kontinuierliche Änderung beim Durchlaufen der Gleichgewichtszustände, wiewohl diese bei der Dampfphase mehr ins Gewicht fällt, weil diese auch ihre Zusammensetzung ändert. Die koexistierenden Zustände von fest und Dampf liegen stets auf einer horizontalen Linie. Ebenso wie wir früher bei den Gleichgewichten $L + G$ gesehen haben, stellen auch hier Punkte auf dieser horizontalen Linie Komplexe aus Dampf und fester Phase dar, die durch die Endpunkte der Linie angegeben werden, und deren Mengen sich umgekehrt verhalten, wie die Abstände des Punktes zu den Endpunkten. Unterhalb $I_1 F_1$ liegt das Gebiet der ungesättigten Dampfe, beim Überschreiten von $I_1 F_1$ würde sich aus dem Dampfe festes A unter gleichzeitiger Änderung seiner Zusammensetzung absetzen, es sei denn daß er übersättigt blieb.

Die obere Grenze des Gebietes für die Gleichgewichte festes $A +$ Dampf bildet also die horizontale $G_1 F_1$. Man sieht nam-

lich leicht, daß bei Fortsetzung die Dampfkurve $I_1 F_1$ in das Gebiet zwischen $C_1 F_1$ und $C_1 E_1$ eindringen würde, deshalb könnte sich dann aus dem Dampfe Flüssigkeit bilden.

Kehren wir jetzt wieder zur Raumfigur zurück, so sehen wir, daß durch die Zusammenfügung aller Isothermen die Dampf-
fläche $I_3 O_A F$ entsteht, mit dem zugehorenden Teile $G O_A I_3$ der Ebene für die feste A -Phase. Das divariante Gleichgewicht $S_A + \text{Dampf}$ wird also durch diese zwei Flächen dargestellt, welche in der Dampfdruckkurve $O_A I$ für S_A zusammenkommen, ebenso wie oberhalb O_A die zwei Flächen für das Gleichgewicht flüssig $+ \text{Dampf}$ in der Dampfdruckkurve von flüssigem A zusammenkommen.

Die obere Grenze für die Komplexe der Phasen $S_A + \text{Dampf}$ bildet die oben genannte Cylinderfläche $F O_A G F$, welche aus der Zusammensetzung aller Linien $G_2 F_2$ entsteht.

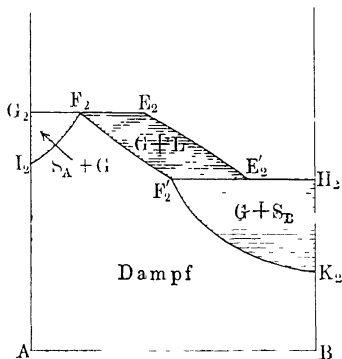
Ebenso sieht man in Fig. 56 die Dampfcurven $K_1 F'_1$ und $K_2 F'_2$, wozu die durch die Geraden $K_1 H_1$ und $K_2 H_2$ dargestellten Zustände von festem B gehören, während alle Komplexe von $S_B + \text{Dampf}$ enthalten sind in dem Gebiete $K_1 F_1 H_1$ u. s. w. In der Raumfigur resultieren daraus die Dampf-
fläche $O_B F K_3$ mit dem Teile $H O_B K_3$ der rechten Vertikalebene für die feste B -Phase, die sich in der Dampfdruckkurve $O_B K$ für festes B begegnen. Die obere Grenze aller Komplexe beider Phasen bildet die Cylinderfläche $F O_B H F$, welche aus den Linien $F'_1 E'_1 H_1$ aufgebaut wird.

In beistehender Fig 57 ist der Zusammenhang der drei divarianten Systeme

Dampf $+ \text{Flüssigkeit}$, $S_A + \text{Dampf}$
und $S_B + \text{Dampf}$,

angegeben, wie er sich bei einer Temperatur zeigt, die niedriger gelegen ist, als die beiden Schmelzpunkte.

Fig. 57.

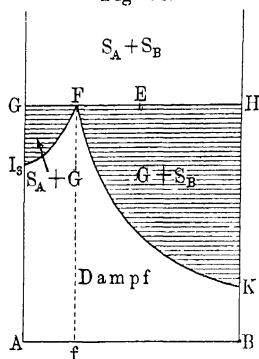


2. Das nonvariante Gleichgewicht fest A + fest B + flüssig + Dampf.

Bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung nähern sich die Punkte E_2 und E'_2 ¹⁾ und ebenso F_2 und F'_2 einander ehr und mehr, bis beide Paare zu gleicher Zeit einander gleich werden. Das heißt: das Flächenpaar für das Gleichgewicht $L + G$ nimmt stets mehr an Umfang ab, bis sie in den Punkten E und F der Raumfigur verschwinden, wo die Flüssigkeitskurven $O_A E$ und $O_B E$ und die Gaskurven $O_A F$ und $O_B F$ einander begegnen.

Was die Dampfflächen anbetrifft, so hat mit der fortschreitenden Einschränkung der Fläche für das Gleichgewicht mit L die fortschreitende Ausbreitung der Dampfflächen für die Gleichgewichte mit S_A und S_B gleichen Schritt gehalten. Im Punkte F , wo die mittlere Fläche wegfällt, begegnen sich die beiden äußeren, daher ist F auch der erste Punkt, wo sich die Dampfcurven $I_3 F$ und $K_3 F$ unmittelbar schneiden. Der Dampf F koexistiert also (Fig. 58) sowohl mit der letzten Flüssigkeit E als mit S_A und S_B , letztere dargestellt durch die Punkte G und H in den vertikalen Seitenebenen.

Fig. 58.



Dieser Quadrupelpunkt giebt den einzigen Komplex von vier Phasen an; weil sie zusammen ein nonvariantes Gleichgewicht bilden, können sie nur bei einer einzigen Temperatur und einem einzigen Drucke bestehen, und die Phasen G und L auch nur mit einer bestimmten Konzentration.

3. Das monovariante Gleichgewicht fest A + fest B + Dampf

Unterhalb des Punktes F bleiben die Dampfflächen für die Gleichgewichte mit S_A und S_B einander schneidend. Dadurch

¹⁾ Wir haben oben gesagt, daß die Möglichkeit besteht, daß die Kurven $O_A E$ und $O_B E$ sich wieder nach links oder nach rechts wenden, doch scheint immer zuletzt ein Schnittpunkt derselben bei genügender Abkühlung aufzutreten.

entsteht die Kurve FL der Raumfigur, Tafel I, welche die Begrenzung der beiden Dampfflächen unterhalb F und daher die Reihe von Dämpfen angiebt, welche neben S_A und S_B zu gleicher Zeit koexistieren können. Die zugehörigen Zustände von S_A und S_B geben die Kurven GM und HN in den vertikalen Seitenebenen, deren Punkte für jede Temperatur in gleicher Höhe liegen wie der korrespondierende Punkt von FL . Die Kurven GM , FL , HN liegen zusammen wieder auf einer Cylinderfläche $MGFHN$. Über die Lage des Punktes F und seine Änderung bei Temperaturerniedrigung läßt sich Sicherheit gewinnen durch eine nähere Betrachtung der Lage der Kurven I_3F und K_3F , Fig. 58.

Kurve I_3F giebt die Konzentrationen und Drucke der Reihe von Dampfgemischen an, die mit festem A koexistieren können. Die Bedingung für dieses Gleichgewicht ist, daß jedesmal der Partialdruck an A dem Drucke des reinen gesättigten Dampfes gleich wäre, also gleich AI_3 . Enthielte also das Dampfgemisch 10 Mol.-Proz. an B , so müßte¹⁾ der zugehörige Druck $\frac{AI_3}{0.9}$ sein, damit der Partialdruck gleich AI_3 bliebe. Auf diese Weise findet man, daß für die folgenden Werte des Gehaltes x an B im Dampf die dabeistehenden Werte für n angeben, mit welchen der Druck AI_3 multipliziert werden muß, um den ~~Partial~~ Partialdruck zu geben:

$x =$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	Mol.-Proz. B
$n =$	1,11	1,25	1,43	1,67	2,00	2,5	3,34	5,0	10,0	∞	

Die Kurve I_3F wird daher eine Hyperbel, die asymptotisch zur B -Achse hefe, wenn sie nicht zuvor durch die Kurve K_3F geschnitten wurde.

Für die Kurve K_3F gilt dasselbe wie für I_3F . Dieselben Faktoren n müssen jetzt mit BK_3 multipliziert werden, um den Totaldruck eines Dampfgemisches mit x Mol.-Proz. A zu finden, worin der Partialdruck von B gleich BK_3 geblieben ist.

¹⁾ Auch hier trifft die Bemerkung zu, daß diese einfache Beziehung nur gilt, wenn die Dämpfe genügend verdünnt sind und keine Dissociation von A oder B oder Verbindung beider im Dampfe stattfindet (S. 105).

$I_3 F$ wird also stärker ansteigen als $K_3 F$, weil dieselben n -Werte im ersten Fall mit $A I_3$, im zweiten mit $B K_3$ multipliziert werden müssen. Daher wird auch der Schnittpunkt F desto mehr zur Seite von A liegen, je mehr $A I_3 > B K_3$. In Fig. 58 ist $A I_3 = 3 \times B K_3$ genommen. Da im Punkte F die beiden Dämpfe mit ihren Partialdrucken zugegen sind, muß hier der Totaldruck gleich der Summe von $A I_3$ und $B K_3$ sein, während die Anzahl Molekeln von A und B sich wie diese Drucke verhält. Der Punkt f , der diese Zusammensetzung angiebt, muß also derart gelegen sein, daß:

$$\frac{f B}{f A} = \frac{A I_3}{B K_3}.$$

Bei Temperaturerniedrigung werden $A I_3$ und $B K_3$ beide kleiner, daher sinkt die Kurve FL . Meistens wird dagegen das Verhältnis $\frac{A I_3}{B K_3}$ größer, und daher die Kurve FL nach der Seite von A verschoben.

Wenn keine neuen Zustandsänderungen auftreten, würden die Dampfflächen für S_A und S_B und die Dampfkurve FL für das Gleichgewicht mit beiden bis zum absoluten Nullpunkt fortlaufen, wo sie bis auf die Horizontalebene gesunken sein würden.

Was die höher als F gelegenen Teile der beiden Dampfflächen betrifft, können sie doch, obwohl dort die beiden p, x -Kurven einander nicht schneiden, nach derselben Regel aus den Dampfdrucken von S_A und S_B konstruiert werden. Waren daher diese Werte und die Lage der beiden Kurven für das Gleichgewicht Flüssigkeit + Dampf bekannt, so würde man leicht die Schnittpunkte F_1, E_1, F'_1, E'_1 graphisch bestimmen können, also die Zusammensetzungen der Lösungen und Dämpfe, welche mit festem A oder B unterhalb ihrer Schmelzpunkte koexistieren können. Solches ist bis jetzt niemals geschehen.

Es erübrigt jetzt noch, die Grenzen der Flächenpaare für die Systeme fest A oder fest B + Dampf zu überblicken. Wir hatten zuerst die Teile der Dampfflächen $I_3 O_A P$ und $K_3 O_B P$ betrachtet. Die Teile, welche sich daran unterhalb P anschließen,

bilden mit den vorigen zwei kontinuierliche Flächen, da die p, x -Kurven sowohl unterhalb als oberhalb F sich ganz kontinuierlich mit der Temperatur verschieben. Nur die Abgrenzung in der Mitte unterliegt einer plötzlichen Änderung in F .

Wir bekommen also für die Dämpfe, die mit S_A koexistieren, die eine Fläche $IO_A FL$ und für die Dämpfe, die mit S_B koexistieren: $KO_A FL$. Der Teil der A -Ebene, der zur ersten gehört, ist $MG O_A I$, und der Teil der B -Ebene $NH O_B K$.

Für die obere Grenze der Phasenkomplexe $S_A + \text{Dampf}$ fügt sich an die Cylinderfläche $GO_A F$ unterhalb GF die zweite Cylinderfläche $MG FL$; ebenso für die Komplexe $S_B + \text{Dampf}$, an $HO_B F$ die neue Cylinderfläche $NH FL$. Diese neuen Flächen treten in den Geraden GF und FH unter einem Winkel mit den vorigen zusammen.

Ebenso sind MG und NH nicht die Fortsetzung von GO_A und HO_B , sondern die beiden Kurvenpaare schließen in G und H mit einem Knick aneinander an.

Da MG und NH als Projektion von LF , GO_A und HO_B als Projektionen von FO_A und FO_B aufgefaßt werden können, so ist die Frage nach der Richtungsverschiedenheit der beiden Kurven in G und H beantwortet, wenn wir wissen, in welcher Weise die Kurve LF in F den Kurven FO_A und FO_B begegnet. Dieses geht nun sehr leicht aus einem Vergleich zwischen Fig. 57 und 58 hervor. In letzterer entsteht der Punkt F durch die Kreuzung der p, x -Kurven $I_3 F$ und $K_3 F$. In Fig. 57, die für eine etwas höhere Temperatur gilt, gehört F_2 zur Kurve FO_A und F'_2 zur Kurve FO_B . Man sieht nun unmittelbar aus der Figur, daß ein eventueller Schnittpunkt von $I_2 F_2$ und $K_2 F'_2$, welcher korrespondieren würde mit einem Punkte der Kurve LF , bei dieser höheren Temperatur sowohl oberhalb F_2 als F'_2 liegen würde. Deshalb steigt die Raumkurve LF in F stärker als die Kurven FO_A und FO_B , und darum werden in den Seitenebenen ebenfalls in G und H die Kurven MG und NH stärker steigen als GO_A und HO_B .

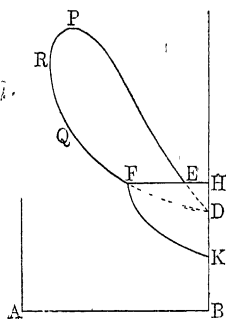
4 Änderung des Partialdruckes einer festen Phase durch ein beigemischtes Gas.

Die Voraussetzung, unter der wir die beiden p, x -Kurven der Dampfflächen für das Gleichgewicht mit S_A oder S_B und die Dampfkurve FL konstruierten, war nicht genau. Wenn der Totaldruck im Dampf sich durch Beimischung von A oder B vergrößert, kommen auch S_A und S_B unter höheren Druck, werden also zusammengepreßt und dadurch werden auch ihre eigenen Dampfdrucke ein wenig vergrößert.

Wie wir bereits früher sahen¹⁾, ist jedoch dieser Einfluß sehr gering und kann also bei der großen Mehrheit der binären Systeme, welche unterhalb ihrer Schmelzpunkte nur ganz geringe Dampfdrucke zeigen, ganz sicher vernachlässigt werden²⁾.

Dieser Einfluß wird jedoch eher ins Gewicht fallen können, sobald der zugefügte Dampf bei sehr großen Drucken möglich

Fig. 59.



ist, also am deutlichsten auftreten können, wenn B die Komponente ist, die als feste Phase betrachtet wird, und eine Temperatur gewählt wird, die bereits oberhalb der kritischen Temperatur der Komponente A liegt, wobei jedoch B noch fest sein soll. In diesem Falle bekommen wir statt Fig. 56 eine p, x -Figur, wie Fig. 59. Das Gleichgewicht zwischen flüssigen und Dampfgemischen wird dann durch die Schlinge $DEPRD$ dargestellt, worin $P'RF'D$ der

Dampfzweig ist (siehe S. 99). Wir haben dort aber gesehen, daß der erste Teil des Dampfzweiges von D aus zuerst nur sehr

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 214. Für Eis ist die Vergrößerung 1 Proz. durch 11 Atmosphären. — ²⁾ Zwei Schüler Bancrofts hatten gemeint, bei der Verdampfung von Naphtalin und Kampher bei niedrigen Temperaturen, wo ihr eigener Dampfdruck nur wenige Millimeter betrug, eine deutliche Erhöhung desselben zu beobachten, wenn die Verdampfung stattfand in Gegenwart von Alkohol, Aceton, Äther, deren Dämpfe auch nur geringe Drucke ausübten [Journ. of Phys. Chem. 1, 400, 517 (1897)]. Lincoln, der einen Teil dieser Versuche wiederholte [ibid. 4, 719 (1900)] und neue hinzufügte, konnte diese Resultate jedoch nicht bestätigen.

schwach ansteigt. Daher wird, wenn BK der Dampfdruck von festem B ist, die Kurve KF , welche für die Dampfgemische mit festem B gilt, und welche nach der Regel von S. 114 bei Vergrößerung des Gehaltes an A sehr stark ansteigt, die Kurve DF wohl meistens noch treffen, bevor erhebliche Totaldrucke erreicht sind. In solchem Falle wird auch jetzt noch keine Rede sein können von nennenswerter Vergrößerung des Partialdruckes von B in der Reihe von Dämpfen, die mit festem B in Berührung stehen können.

Anders steht jedoch die Sache bei starker Vergrößerung der Quantität des Zusatzes von A . Da wir oberhalb der kritischen Temperatur uns befinden, schließt die Schlinge nicht an die A -Achse an. Es besteht also eine Reihe von Dämpfen für Konzentrationen zur linken Seite vom Punkte R , die bis zu den größten Drucken hängen bleiben. Dadurch entsteht die Möglichkeit, sie derart zu komprimieren, daß — wiewohl ihr Molekelgehalt an B ziemlich klein ist — der berechnete Partialdruck dieser Komponente größer als BK , ja sogar als BD wird. Die Volumkonzentration dieser Komponente wird dann im Dampfe größer als bei derselben Temperatur in Berührung mit festem B allein.

Bei solchen Gehalten an A , wie sie zwischen den Konzentrationen der Punkte R und P liegen, ist ein derartiges Dampfgemisch auch noch möglich, ganz sicher oberhalb der Kurve RP , vielleicht auch unterhalb RQ oder noch etwas weiter nach rechts, wenn nur die Kurve stark genug gestiegen ist.

Auf diese Weise sind ältere Versuche von Hannay und Hogarth über Löslichkeit von Salzen in Alkohol oberhalb dessen kritischer Temperatur und neuere von anderen Autoren über Löslichkeit von Jod in komprimierter Kohlensäure, Luft u. s. w. ganz verständlich¹⁾. Wenn dabei (z. B. bei Jod durch die Farbe)

¹⁾ Die ältere Literaturübersicht findet sich in den in Fußnote S. 116 verzeichneten Abhandlungen. Dazu gehören neuere Untersuchungen von Hagenbach und Eversheim über die Löslichkeit von Alkalisalzen in SO_2 oberhalb seiner kritischen Temperatur [Ann. Phys. 5, 276 (1901) und 8, 539, 568 (1902)]

bemerkt wurde, daß die Dampfkonzentration größer wurde als über dem festen Stoff allein, so ist dies nach den vorigen Betrachtungen nur dann möglich, wenn die Beimischung des Gases groß genug ist, daß der feste Körper verschwindet.

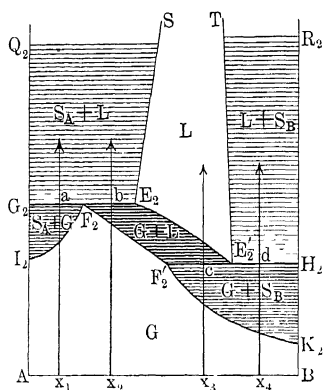
Es ist also jedenfalls korrekter, von einem Auflösungsvermögen des komprimierten Gases für feste Körper als von einer Verdrängung der Dampfdrucke des letzteren zu reden. Zur richtigen Beurteilung der ganzen Sachlage wären ausgedehntere quantitative Untersuchungen sehr erwünscht.

IV. Die Gleichgewichte für fest + flüssig, fest + fest + flüssig und fest + fest.

1. Die divarianten Gleichgewichte für fest + flüssig.

Im vorigen haben wir die Art und Weise aufgezeigt, nach derer die drei Dampfflächen, welche die resp. Gleichgewichte mit L , S_A und S_B darstellen, aneinander schließen. Wir sind dazu gelangt, indem wir verfolgten, wie sich in Fig. 55 und 56

Fig. 60.



an die Dampfphase, die sich zu gleicher Zeit mit Flüssigkeit und einer der festen Komponenten im Gleichgewicht befand, andere Dampfphasen anreichten, die nur mit der festen Komponente im Gleichgewicht standen.

Jetzt suchen wir einen analogen Zusammenhang mit der flüssigen Phase. Betrachten wir z. B. in Fig. 60 die Flüssigkeit E_2 . Dieselbe koexistiert mit Dampf F_2 und mit festem A , kann also beim selben Drucke auch mit S_A allein bestehen. Der Dampfdruck ist nun natürlich der niedrigste Druck, und die weiteren Koexistenzbedingungen einer flüssigen Phase mit S_A können also nur bei größerem Drucke gesucht werden.

Bei Druckvergrößerung werden S_A und E_2 zuerst komprimiert; die Gleichgewichtsänderung, welche dadurch entsteht, kann nun entweder eine vermehrte Auflösung von S_A in der flüssigen Phase oder umgekehrt eine Ausscheidung derselben aus der Flüssigkeit bewirken. Dies wird, nach dem Gesetz von Le Chatelier¹⁾, davon abhängen, welche dieser beiden Änderungen mit Volumverkleinerung verknüpft ist. In der Mehrzahl der binären Systeme, wo der feste Körper größere Dichte als die binäre Lösung hat, wird auch wohl durch Ausscheidung desselben Volumverkleinerung eintreten. Durch diese Ausscheidung wird sich der Gehalt der Flüssigkeit an A verkleinern, und die Kurve für die flüssige Phase, die bei höheren Drucken neben festem A besteht, wird wie E_2S rechtsläufig sein. Die feste Phase bleibt die Komponente A , ihr darstellender Punkt durchläuft natürlich, von G_2 anfangend, die Linie G_2Q_2 . Die koexistierenden Zustände für S_A und die flüssige Phase liegen immer auf einer Horizontalen, und auch hier stellen Punkte auf einer Horizontalen zwischen G_2Q_2 und ES Komplexe dar, die teilweise aus festem S_A und teilweise aus der flüssigen Phase bestehen, die am Endpunkte dieser Horizontalen auf E_2S liegt.

In ganz derselben Weise bekommen wir an der B -Seite die Kurve E'_2T für die flüssige und die Linie H_2R_2 für die feste Phase, und den Raum dazwischen für ihre Komplexe. Wenn die Volumverhältnisse ähnlich liegen, wie wir bei A voraussetzten, wird mit zunehmendem Drucke sich festes B ausscheiden, daher die Kurve E'_2T linksläufig sein.

Die Figur 60 gilt natürlich nur für eine Temperatur unterhalb der Erstarrungspunkte der beiden Komponenten und noch oberhalb der Temperatur des Quadrupelpunktes. Es bleibt hier oberhalb $E_2I'_2$ und zwischen I'_2S und E'_2T also noch ein Gebiet für allerlei flüssige Phasen, die mit keiner anderen im Gleichgewicht stehen.

Die Kurven E_2S und E'_2T weichen nur sehr wenig von ver-

¹⁾ Erstes Heft, S. 39

tikal en Geraden ab, weil die Volumänderung bei der Gleichgewichtsverschiebung sehr klein ist.

In der Raumfigur (Tafel I) geht aus der Zusammenfügung der Kurven E_2S eine Fläche hervor, welche sich fast vertikal über die Kurve O_AE erhebt, und die in der A -Ebene die Schmelzkurve O_AU , bei E die Kurve EP zur Begrenzung hat, über die sofort zu reden ist.

Hiermit stimmt als Zustandsgebiet für die mit diesen Flüssigkeiten koexistierende feste Phase A der Teil der A -Ebene, welcher umgrenzt wird durch UO_A , O_AG und GQ . Beide Flächen kommen also in der Schmelzkurve zusammen, so wie die Flächen für $S_A + \text{Dampf}$ in der Dampfdruckkurve für S_A .

In derselben Weise sieht an sich die Fläche für die mit S_B koexistierenden Flüssigkeiten fast vertikal über O_BE erheben, mit der Schmelzkurve O_BV von festem B und der Kurve EP zur seitlichen Begrenzung, während dazu das Gebiet VO_BHR für die feste Phase B in der rechten Seitenebene gehört. Beide schließen in der Schmelzkurve O_BV aneinander.

Was die Gebiete der Phasenkomplexe anbelangt, so vereinigen sich die Linien $G_2F_2E_2$ (Fig. 60) im Raume zu der Cylinderfläche GO_AE als untere Grenze für das Gebiet der Komplexe $S_A + \text{Flüssigkeit}$, während man ebenso aus den Linien $F'_2E'_2H_2$ die Cylinderfläche EO_BH als untere Grenze für die Komplexe $S_B + \text{Flüssigkeit}$ bekommt.

Es ist noch eine andere Betrachtungsweise der Flüssigkeitsflächen möglich, die wir bisweilen benutzen werden, und die den Vorzug hat, daß man noch besser einsieht, wie die Flächen an die Schmelzkurven anschließen.

Die Schmelzkurve O_AU giebt die Reihe von p, t -Werten an, bei denen festes A neben flüssigem koexistieren kann. Wenn man also p und t die Reihe dieser zusammengehörenden Werte durchlaufen läßt, wurde weder Schmelzung noch Gefrieren stattfinden. Ebenso konnte man aus jedem Punkte von O_AE eine p, t -Kurve konstruieren, welche die Werte angabe, die nötig wären, um festes A unverändert neben einer flüssigen Phase bestehen zu lassen, deren Konzentration durch den Punkt von

$O_A E$ dargestellt wird. Diese p, t -Kurve wurde also in einer Ebene für konstante Konzentration, also parallel zu der A -Ebene, liegen. Die Vereinigung aller dieser p, t -Kurven für die verschiedenen x -Werte der flüssigen Phase wurde auch zusammen die Flüssigkeitsfläche für die Koexistenz mit festem A bilden.

Nun sieht man leicht ein, daß für kleine x -Werte die p, t -Kurve äußerst wenig in Richtung von der reinen Schmelzkurve unterschieden sein wird. Denn, um diese zu bestimmen, kann man die Formel

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dV}$$

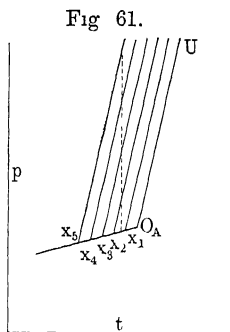
anwenden¹⁾, wenn man Q und dV auf die Schmelzung einer unendlich kleinen Menge S_A bezieht, da in die Konzentration der Flüssigkeit sich nicht ändere. Solange diese Konzentration x klein ist, wird nun die Schmelzwärme und die Volumänderung äußerst wenig von den Werten unterschieden sein, welche für den Fall gelten, daß die flüssige Phase reines A ist.

Die Reihe der p, t -Kurven wird daher von O_A ausgehend zuerst fast völlig parallel laufen, und erst bei größeren x -Werten werden sich Abweichungen zeigen, event. sogar die Kurven von rechtsläufig, wie hier vorausgesetzt wurde, linksläufig werden können.

Solange sie rechtsläufig bleiben, kann man auch leicht ableiten, daß die p, x -Kurven für konstante Temperatur wie $E_2 S$ sich zu größeren Konzentrationen wenden, wie in Fig. 60.

Nehmen wir einfach eine Darstellung des ersten Teiles der Flüssigkeitsfläche (Fig. 61), wo einzelne p, t -Kurven für verschiedene x -Werte rechtsläufig und parallel zu $O_A U$ gezogen sind.

Ziehen wir darin jetzt eine Vertikallinie für konstante Temperatur, so sehen wir, daß sie von x_1 zu größeren Werten läuft.



Die Figur ist jedoch übertrieben; in Wirklichkeit ist nur ein äußerst geringer Unterschied in Richtung zwischen den $(p, t)_x$ - und den $(p, x)_t$ -Kurven, die auf der Fläche gezogen werden können. Bei den anderen besprochenen Flächen war das nicht der Fall.

Ebenso beweist man, im Falle die $(p, t)_x$ -Kurven für S_A links-läufig sind, daß die $(p, x)_t$ -Kurven bei Druckerhöhung zu kleineren Konzentrationen an B laufen. Für den Zusammenhang zwischen $(p, t)_x$ - und $(p, x)_t$ -Kurven mit S_B gilt das nämliche, falls man jetzt A als die Beimischung betrachtet, deren Konzentration angegeben wird.

Man bekommt also als Resultat, daß in unserer Darstellungsweise, wo A zur linken und B zur rechten Seite der p, x -Schnitte gewählt sind, die $(p, t)_x$ - und die $(p, x)_t$ -Kurven der Flüssigkeitsfläche für S_A in der Richtung übereinstimmen, während diejenigen für S_B entgegengesetzt sind.

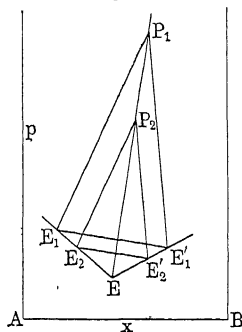
2. Das monovariante Gleichgewicht für fest A + fest B + flüssig.

Die Flüssigkeitsflächen für festes A und B schneiden sich in der Kurve EP . Den unteren Punkt haben wir bereits betrachtet (S. 112), denn er gab die Zusammensetzung der einzigen flüssigen Phase, welche mit Dampf und den beiden festen Phasen koexistieren konnte. Eben deshalb ist er der niedrigste Punkt der Kurve EP , denn diese giebt als Schnittlinie der beiden Flächen die Reihe von Lösungen an, welche bei größeren Drucken mit den beiden festen Phasen bestehen können.

Es fragt sich also noch, wie sich auf dieser Kurve Konzentration und Temperatur mit steigendem Drucke ändern. Wären die $(p, x)_t$ - und die $(p, t)_x$ -Kurven, die auf beiden Flächen gezogen werden können, genau vertikal, dann wäre auch die Schnittkurve vertikal, d. h. es würde sich weder t noch x mit p ändern. Sind die $(p, t)_x$ -Kurven auf beiden Flächen in der Nähe von EP noch rechtsläufig, wie in der Raumfigur vorausgesetzt ist, so ist es auch die Kurve EP und sie bewegt sich bei steigendem Drucke zu höheren Temperaturen.

In diesem Falle haben die $(p, x)_t$ -Kurven $E_2 S$ und $E'_2 T$ die in Fig. 60 angegebene Lage, wobei sie ein wenig zu einander geneigt sind. Daher können sie sich bei sehr hohen Drucken begegnen, und dieser Schnittpunkt wäre natürlich ein Punkt der Kurve EP . Wenn die Punkte E_2 und E'_2 bei niedriger Temperatur näher aneinander rücken, läßt sich dieser Schnittpunkt eher realisieren. In Fig. 62 sind nun in einer und derselben p, x -Ebene für drei Temperaturen sehr nahe an E diese Schnittpunkte konstruiert. Aus einer solchen Figur könnte also abgeleitet werden, ob die Kurve EP mit zunehmendem Drucke sich nach der Seite von A oder B verschiebt. Man sieht leicht, daß hierfür keine allgemeine Regel zu geben ist, da es sowohl vom Richtungsunterschiede zwischen den Kurven $E_1 P_1$ u. s. w. und $E'_1 P'$ u. s. w. als von der Größe der x -Änderung, wenn man von E_1 zu E_2 und von E'_1 zu E'_2 übergeht, abhängt.

Fig. 62.



Sind die $(p, t)_x$ -Kurven auf beiden Flächen rückläufig, so bewegt sich auch die Kurve EP bei Druckerhöhung zu niedrigeren Temperaturen, die Richtung der $(p, x)_t$ -Kurven wäre die umgekehrte wie in Fig. 62, und es wäre ebenso wenig in Bezug auf die Änderung von x etwas Bestimmtes im voraus zu sagen¹⁾.

Zu der Kurve EP , welche die p, t, x -Werte für die mit S_A und S_B koexistierenden Flüssigkeiten angibt, gehören nun weiter eine p, t -Kurve für S_A und eine für S_B . Erstere fängt im Punkte G , letztere in H an, welche Punkte mit E korrespondieren. Da die beiden Kurven GQ und HR dieselben p, t -Werte angeben müssen wie EP , werden sie in der Raumfigur ebenso wie diese zu höheren Temperaturen laufen, und die gleiche Richtung haben.

Die drei Kurven GQ , EP und HR liegen also wieder auf einer Cylinderfläche $QGFEHR$, deren einer Teil $QGE P$ das

¹⁾ Wie die Sache steht, wenn die $(p, t)_x$ -Kurven auf beiden Flächen nicht dieselbe Richtung haben, werden wir später betrachten

Gebiet der Phasenkomplexe $S_A + \text{Flüssigkeit}$ nach niedrigen Temperaturen abschließt, während der andere Teil $PEHR$ dasselbe für das Gebiet der Phasenkomplexe $S_B + \text{Flüssigkeit}$ thut.

3. Das divariante Gleichgewicht der zwei festen Phasen.

Es erübrigt jetzt noch ein System zweier Phasen zu betrachten, nämlich die Koexistenz der beiden festen. Wir kehren dafür zur Fig. 58 zurück, welche schematisch die Sachlage für alle Temperaturen der Kurve FL darstellt. Wir hatten dort unterhalb $I_3 F$ und $K_3 F$ nur ungesättigte Dampfgemische; im Gebiete $I_3 GF$ die Komplexe $S_A + \text{Dampf}$, in $K_3 HF$ die Komplexe $S_B + \text{Dampf}$. Ist der Druck bis auf die Höhe von $G FH$ gestiegen, so hat man also entweder S_A (Punkt G) oder S_B (Punkt H) neben dem Dampfe F , der jetzt in Bezug auf beide feste sättigt ist. Beim Überschreiten dieses Druckes würde neben S_A auch noch S_B oder umgekehrt aus dem ausscheiden, und der Druck würde nicht vergrößert werden können, bis aller Dampf F sich kondensiert hätte zu einem Komplex von $S_A + S_B$, dargestellt durch die Punkte G und H . Beide würden nebeneinander bei höheren Drucken bestehen bleiben, und ihre darstellenden Punkte wurden stets auf der gleichen Höhe oberhalb G und H auf den beiden Achsen liegen.

In der Raumfigur dehnt sich das aus zu dem Teile der A -Ebene, welcher oberhalb MG , und dem Teile der B -Ebene, welcher oberhalb NH liegt.

Eine andere Grenze für die koexistierenden Zustände von S_A und S_B findet sich in den bereits betrachteten Kurven GQ und HR . Da dieselben mit der dazu gehörigen Flüssigkeitskurve EP die für jeden Druck niedrigste Temperatur angeben, wobei neben S_A und S_B noch Flüssigkeit bestehen kann, so versteht es sich, daß unterhalb der zu den Kurven gehörigen Temperaturen die flüssige Phase aufhört, also nur $S_A + S_B$ zusammen bestehen können.

Deshalb werden die Ebenen, welche die koexistierenden Zustände von festem A und B enthalten, für S_A durch MG und

GQ , für S_B durch NH und HR begrenzt. Alle Komplexe $S_A + S_B$ sind daher im Raume zwischen den zwei Cylinderflächen $MGHN$ und $QGHR$ darzustellen, und jeder Punkt in diesem Raume giebt einen Komplex derjenigen Zustände S_A und S_B an, die mit diesem Punkte auf derselben Horizontallinie liegen und deren Mengen sich umgekehrt verhalten wie die Abstände des Raumpunktes zu den beiden Seitenebenen.

V. Generalübersicht der Raumfigur, ihrer Projektionen und der Umwandlungen in denselben.

1. Übersicht der Raumfigur.

Nachdem bisher Schritt für Schritt die graphische Darstellung der verschiedenen Phasengleichgewichte entwickelt wurde, ist es jetzt nötig, die erhaltenen Resultate in ihrer Gesamtheit zu überblicken.

Dazu sind neben der Tafel I mit Vorteil die beiden auf Tafel II gegebenen Abbildungen eines Modells zu betrachten, welches nach den p, x -Schnitten angefertigt wurde. Darin werden alle die Gebiete der Komplexe zweier Phasen durch massive Gebilde dargestellt. Die erste Abbildung enthält nur die Gebilde für die Komplexe: Flüssigkeit + Dampf, festes A + Dampf und festes B + Dampf; die zweite außerdem die Gebilde für die Komplexe: festes A + Flüssigkeit, festes B + Flüssigkeit, festes A + festes B .

Betrachten wir zuerst das Flüssigkeitsgebiet. Dieses wird nach unten durch die Zustände abgegrenzt, neben welchen Dämpfe auftreten können. Sie sind gegeben durch die Fläche, welche von der kritischen Kurve CD und den ebenen Kurven CO_A und DO_B begrenzt wird, und die sich nach hinten zwischen den Raumkurven O_AE und O_BE im Punkte E zusammenzieht.

Zweitens wird das Flüssigkeitsgebiet begrenzt durch die Fläche UO_AEP , welche die Zustände angiebt, neben denen S_A auftreten kann, und drittens durch die Fläche $VO_BE P$, neben denen S_B auftreten kann.

Der Raum, der innerhalb dieser drei Flächen und der Teile $UO_A C$ der A -Ebene und $VO_B D$ der B -Ebene liegt, enthält die möglichen Zustände der flüssigen Phasen, neben denen keine einzige andere Phase auftreten kann. Jeder Punkt desselben giebt also eine mögliche Kombination von p, t, x -Werten, wobei die flüssige Phase homogen ist. Weil man von einem solchen Punkte ausgehend in dreierlei Richtung eine unabhängige Reihe Abänderungen ausführen kann, ist dieser Zustand ein trivarianter.

In zweiter Linie betrachten wir das Dampfgebiet. Dieses ist zuerst begrenzt durch die Dampffläche, welche die Grenze für die Bildung von Flüssigkeit angiebt, die also von der kritischen Kurve CD , den ebenen Kurven CO_A und DO_B und weiter nach hinten von den Raumkurven $O_A F$ und $O_B F$ umschlossen ist. Die zweite Grenze bildet die Dampffläche $IO_A FL$, wobei S_A , und die dritte die Fläche $KO_B FL$, wobei S_B auftreten würde. Der Raum, welcher durch diese drei Flächen nach oben und seitlich durch die unterhalb $CO_A I$ und $DO_B K$ gelegenen Teile der Seitenebenen umgrenzt ist, enthält die möglichen Zustände der homogenen Dampfphase. Diese bildet das zweite trivariante System.

Gehen wir jetzt über zu den Komplexen zweier Phasen. Es giebt deren sechs. Sie werden jede durch ein Flächenpaar dargestellt, worin die übereinstimmenden Zustände der beiden Phasen zu gleichen p, t -Werten gehören und divariant sind.

1. Dampf + Flüssigkeit.

Flächen. $FO_A C D O_B F$ und $EO_A C D O_B E$.

2. Dampf + festes A .

Flächen: $IO_A FL$ und $IO_A G M$.

3. Dampf + festes B

Flächen. $KO_B FL$ und $KO_B H N$.

4. Flüssigkeit + festes A

$UO_A EP$ und $UO_A G Q$

5. Flüssigkeit + festes B .

Flächen $VO_B EP$ und $VO_B H R$

6. Festes A + festes B

Flächen $MG Q X$ und $N H R Z$

Die Flächenpaare Nr. 2 bis 5 schneiden sich in einer in der A - oder B -Ebene gelegenen Kurve, das Flächenpaar Nr. 1 hat in beiden Ebenen eine Schnittkurve, die Flächen Nr. 6 sind parallel.

Denkt man sich alle übereinstimmenden Punkte dieser Flächenpaare durch die Horizontallinien verbunden, so geben alle Punkte auf diesen Linien die Komplexe dieser Phasenpaare an. Außerhalb der bereits genannten Flächenpaare entstehen dann als weitere Abgrenzungen dieser Raumgebilde für die verschiedenen Komplexe folgende Paare von Cylinderflächen:

1. $FO_A E$ und $FO_B E$,
2. $FO_A G$ „ $FGML$,
3. $FO_B H$ „ $FHML$,
4. $EO_A G$ „ $QGE P$,
5. $EO_B H$ „ $RHE P$,
6. $MGFHN$ „ $QGHR$.

Die Raumgebilde für die Komplexe der sechs Phasenpaare nehmen den Rest des Raumes zwischen den A - und B -Ebenen ein, der nicht durch die Gebiete der homogenen Dämpfe und Flüssigkeiten eingenommen wurde.

Von diesen sechs Raumgebilden ist in der angegebenen Weise nur ersteres allseitig begrenzt. Nr. 2 und 3 würden sich, wenn keine Umwandlungen in neue feste Phasen einträten, bis zum absoluten Nullpunkt ausdehnen, Nr. 4 und 5 unter derselben Bedingung bis zu unendlich großen Drucken, Nr. 6 sowohl in ersterer als letzterer Richtung fortsetzen lassen. In den Raumfiguren sind deshalb willkürliche Grenzen für die niedrigste Temperatur und für den höchsten Druck genommen, wodurch Nr. 2 und 3 von hinten durch die vertikalen Flächen MIL und NLK , Nr. 4 und 5 oben durch die horizontalen Flächen UPQ und VPR und Nr. 6 durch die vertikale Fläche $MNZX$ und durch die horizontale $QRZX$ abgeschlossen sind.

Die drei Flüssigkeitsflächen schneiden sich je zwei und zwei in drei Kurven, $O_A E$, $O_B E$ und EP , ebenso die Dampfflächen je zwei und zwei in den Kurven $O_A F$, $O_B F$ und FL .

Weil jede dieser Kurven die monovarianten Zustände der

Flüssigkeit oder des Dampfes darstellt, die mit zwei anderen Phasen koexistieren können, giebt es für jede Kurve zwei andere, die dieselben p, t -Werte haben und zusammen auf einer der oben genannten Cylinderflächen liegen. Hierunter gehören außer den sechs genannten Raumkurven noch drei Kurven je in der A - und der B -Ebene.

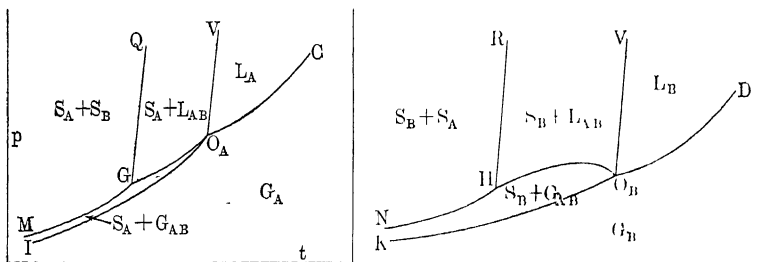
So bekommen wir für die vier monovarianten Komplexe dreier Phasen folgende Tripelkurven:

1. Festes A + Flüssigkeit + Dampf: $O_A G + O_A E + O_A F$,
2. Festes B + Flüssigkeit + Dampf: $O_B H + O_B E + O_B F$,
3. Festes A + festes B + Dampf: $G M + H N + F L$,
4. Festes A + festes B + Flüssigkeit: $G Q + H R + E P$.

Die ersten zwei Systeme werden dargestellt durch zwei Raumkurven und eine ebene; die letzten zwei durch eine Raumkurve und zwei ebene.

Schließlich begegnen sich die zwölf Kurven je drei und drei: die Kurven für A im Punkte G , diejenigen für B im Punkte H , die Dampfkurven in F , die Flüssigkeitskurven in E . Diese eben den einzigen nonvarianten Komplex derjenigen drei Phasen, deren gesamte Verhältnisse die Raumfigur aus-

Fig 63.



drücken soll. Die vier Punkte liegen auf einer Horizontallinie, die zu gleicher Zeit die gemeinschaftliche Schnittlinie der vier Cylinderflächen ist, worauf die Tripelkurven gelegen sind.

Zum Schluss wollen wir noch überlegen, welchen Platz die Zustände der Komponenten, die neben anderen Phasen bestehen können, in den Zustandsgebieten dieser Komponenten einnehmen.

Zur Verdeutlichung seien hier die Seitenebenen noch besonders vorgeführt (Fig. 63). Bei der Komponente A , für sich betrachtet, hat man rings um den Tripelpunkt O_A die Kurven, welche das Feld in die drei Gebiete zerlegen:

$IO_A C$ für A -Dampf: G_A ,

$UO_A C$ für A -Flüssig: L_A ,

$IO_A U$ für A -Fest: S_A .

Die zwei ersten Gebiete sind ungeändert geblieben, d. h. dieselben Zustände von G_A und L_A können nicht neben einer anderen Phase bestehen, wenn auch B zugegen ist. Die Ursache ist ganz einfach, weil reiner Dampf oder Flüssigkeit A niemals bestehen kann neben einer zweiten Phase, die B enthält, ohne davon etwas in sich aufzunehmen. Beide Gebiete sind daher in der Raumfigur die Grenzen der Gebiete für die binären Flüssigkeiten und Dämpfe, wenn der B -Gehalt Null wird.

Das Gebiet von S_A ist aber in drei kleinere Gebiete zerlegt. 1. $MG O_A I$, die p, t -Werte angehend, wobei jetzt neben festem A noch Dampfgemische (G_{AB}) auftreten können; 2. $QGO_A U$, neben welchen Zuständen von festem A noch flüssige Gemische (L_{AB}) existieren können, und 3. MGQ , Zustände von festem A umfassend, woneben auch festes B auftreten kann.

Ähnlich steht die Sache für die Komponente B , was man sofort aus der zweiten Hälfte der Figur sieht. Hierbei ist zu beachten, daß nach dem Vorigen die Kurven MG und NH und GQ und HR genau dieselben Lagen haben

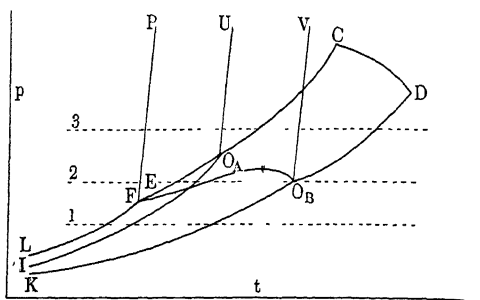
2 Projektionen der Raumfigur

Die entwickelte Raumfigur giebt eine vollständige Übersicht aller Verhältnisse in einem binären System, wo nur die Komponenten als feste Phasen auftreten. Bisweilen kann es jedoch nützlich sein, sich einer Projektion zu bedienen. Speziell eine Projektion auf die p, t -Ebene¹⁾ kann für die Beurteilung einiger Fragen die Raumfigur vertreten.

¹⁾ Die p, t -Projektion ist die ursprüngliche Form, wornach ich angefangen habe, die Phasenverhältnisse in binären Systemen darzustellen, weil ich dazu

Eine derartige findet sich in Fig. 64¹⁾ Diese Figur hat zuerst den Vorteil, daß im Punkte EF die vier Punkte $GFEH$ zusammenfallen zu einem Quadrupelpunkt²⁾, die p, t -Werte

Fig. 64.



angebend, wobei die vier Phasen des nonvarianten Gleichgewichts $S_A + S_B + L + G$ bestehen.

Ebenso fallen die drei zusammengehörigen Kurven für die monovarianten Gleichgewichte zusammen und bilden folgende Tripelkurven:

LF	für das Gleichgewicht	$S_A + S_B + G$
EP	" "	$S_A + S_B + L$
EO_A	" "	$S_A + L + G$
EO_B	" "	$S_B + L + G$

Zuletzt fallen auch die Flächenpaare für die divarianten Komplexe zweier Phasen in Fig. 64 zu einer Doppel-Ebene zusammen:

LFP	für	$S_A + S_B$
$PEO_A U$	"	$S_A + L$
$PEO_B V$	"	$S_B + L$

durch Studien über Gleichgewichtsdrucke gekommen war [Rec trav Chim Pays-Bas 5, 393 (1886) und 6, 316 (1887)] Später habe ich versucht, die Resultate Stortenbekers [Rec 7, 152 (1888)] durch eine Raumfigur darzustellen. Die genaue und vollständige Entwicklung derselben wurde aber erst ermöglicht seit etwa 1895, nachdem die graphische Darstellung der Flüssigkeits-Dampfphase vervollkommen worden war

¹⁾ Die Horizontallinien 1 2 3 in dieser Figur werden später besprochen
²⁾ Dieser Name ist zuerst von mir gebraucht, Rec 5, 393 (1886)

$$CO_AEO_BD \text{ für } L + G$$

$$LFO_AI \quad \text{„} \quad S_A + G$$

$$LFO_BK \quad \text{„} \quad S_B + G.$$

Auf diese Weise werden die divarianten und monovarianten Gleichgewichte, was ihre p, t -Verhältnisse betrifft, durch Kurven und Ebenen rings um den Quadrupelpunkt des nonvarianten Gleichgewichts der vier Phasen ähnlich zusammengefaßt, wie dies bei Systemen einer Komponente im Tripelpunkte und seiner Umgebung geschah.

Doch ist natürlich die Darstellung insoweit unvollständig, als die Zusammensetzungen der Phasen L und G nicht zu Ausdruck kommen. Besonders werden die Gebiete der divarianten Gleichgewichte viel weniger übersichtlich als in der Raumfigur. Nicht allein, daß hierbei der Mangel an der Konzentrationsdarstellung sich fühlbar macht, sondern die Flächen der verschiedenen Phasenpaare haben bisweilen für einen Teil dieselben p, t -Werte. In der Raumfigur bleibt durch die abweichende Konzentration ihre Lage deutlich genug, in der Projektionsfigur 64 überdecken die Gebiete einzelner Phasenpaare einander teilweise. Nur das Gebiet LFP für $S_A + S_B$ macht eine Ausnahme.

Aus der Betrachtung der Raumfigur oder der beiden Fig. 63, durch deren Zusammenfügung man Fig. 64 bekommt, lassen sich die Gebiete leicht auffinden. Dadurch sieht man z. B., daß unterhalb LF sich sowohl das Gebiet für $S_A + G$ als für $S_B + G$ befindet. Die anderen Grenzen dieser beiden sind jedoch verschieden, u. s. w.

Ein sehr einfaches Mittel, um sich in der Projektionsfigur mit den Gebieten zurecht zu finden, besteht in der Überlegung, daß das Gebiet, welches sich zwischen zwei sich begegnenden Kurven befindet, für dasjenige Phasenpaar gilt, das die beiden Kurven gemein haben.

Dabei ist weiter zu betrachten, daß, weil im Schnittpunkte nicht mehr wie vier Phasen koexistieren können, zwei solche Kurven jedenfalls zwei Phasen gemein haben müssen. Und da-

durch kann man wieder in der Projektionsfigur sehr leicht zufällige Schnittpunkte von Quadrupelpunkten unterscheiden. Zwei Kurven, die kein Phasenpaar gemein haben, können einander wohl schneiden, aber ein solcher Punkt bedeutet nicht die Möglichkeit der Koexistenz der betreffenden Phasen. In Fig. 64 hat man z. B. einen solchen Punkt, wo IO_A und EO_B und ebenso wo $O_B V$ und $O_A C$ sich schneiden. Ersteres Kurvenpaar gilt für die Gleichgewichte $S_A + G$ und $S_B + L + G$. Sie haben kein Phasenpaar gemein, deshalb können die Phasen nicht koexistieren. Auch ihre Natur lehrt es. Denn $S_A + G$ gehört zu der Komponente A allein; $S_B + L + G$ zum binären System. Ebenso steht es mit dem anderen Schnittpunkte, und später werden wir, auch wenn die zwei Kurven beide zum binären System gehören, einem ähnlichen Fall begegnen. Dort wie hier giebt die Raumfigur sofort Aufschluß, daß der Schnittpunkt keine physikalische Bedeutung hat, weil er im Raume nicht existiert.

Will man Betrachtungen anstellen über Mengenverhältnisse der Phasen, dann muß man entweder zu der Raumfigur zurückkehren oder sich einer oder mehrerer p, x - oder t, x -Schnitte derselben bedienen. Eine Projektion der ganzen Raumfigur auf eine dieser beiden Ebenen bietet aber keine Vorteile, es sei denn, um die Verschiebung der x -Werte auf den sechs Raumkurven für L oder G bei Änderung von t oder p zu betrachten.

3. Umwandlungen bei konstanter Temperatur

Die Raumfigur giebt nicht allein die Darstellung der Zustandsgebiete der einzelnen Phasen und ihrer Komplexe, sondern ermöglicht auch die Beantwortung der Frage, welchen Umwandlungen dieselben beim Durchschreiten dieser Gebiete und beim Übergang aus dem einen Gebiete in das andere unterliegen.

Bei der Behandlung der Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit in § 2 sind dergleichen Umwandlungen bereits besprochen, in soweit sie stattfanden bei konstanter Temperatur (S. 14), konstantem Druck (S. 62) oder konstantem Volum (S. 85), jedesmal für eine Mischung bestimmter Konzentration. Da die Raumfigur die Zusammenfügung aller p, x -, t, x - oder p, t -Schnitte

ist, gestattet dieselbe also die Ablesung der Totalität der Umwandlungen aller Gemische, wenn man den Raum in der Richtung einer Vertikallinie auf der t, x - oder p, x -Ebene, oder einer p, t -Kurve entlang durchläuft. Wie wir damals gesehen haben, giebt der darstellende Punkt im Raumgebiete der flüssigen oder Dampfphase die p, t, x -Werte der einzelnen Phasen an, während man im heterogenen Gebiete zwischen den Blättern der p, t, x -Fläche bei bekannter Lage dieser beiden und der Molekulare volumina der Phasen aus der Lage des darstellenden Punktes die p, t, x -Werte der beiden Phasen und ihre Mengenverhältnisse bestimmt.

Es handelt sich also hierbei nur um Verschiebungen der Zustände einer einzigen Phase oder deren zwei, eventuell um den Übergang einer Phase in zwei oder umgekehrt.

So einfach steht die Sache jedoch nur oberhalb der Schmelzpunkte der beiden Komponenten; unterhalb derselben treten mehrere Gebiete miteinander in Berührung. Da wir in § 3, III und IV die Raumfigur aus einer Reihe p, x -Schnitte aufgebaut haben, können wir bereits die Typen der p, x -Schnitte übersehen, welche bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung auftreten, und darin die möglichen Umwandlungen für die verschiedenen Mischungsverhältnisse betrachten.

Die größte Kompliziertheit besteht bei einer zwischen O_A und dem Quadrupelpunkt gelegenen Temperatur, wofür Fig. 60 galt. Darin sind die Gebiete bereits verzeichnet. Um die Umwandlungen zu übersehen, welche in Komplexen verschiedener Konzentration bei Volumänderung auftreten, braucht man nur für jede Konzentration eine Vertikallinie zu ziehen und die Reihenfolge der Gebiete zu betrachten, welche sie durchschreitet. Die Ablesung der Phasen und ihrer Mengen in den heterogenen Gebieten geschieht ähnlich, wie früher bei den Komplexen $L + G$ beschrieben ist. Man sieht weiter, daß nunmehr für eine beschränkte Anzahl Konzentrationen noch ein ungestörter Übergang von $L + G$ zu L oder G möglich ist. Für $S_A + G$ und $S_B + G$ kann eine Verwandlung in eine homogene Gasphase nur nach unten stattfinden, für die Systeme $S_1 + L$

und $S_B + L$ ebenso nur nach unten in eine homogene Flüssigkeit und nur für eine sehr beschränkte Anzahl x -Werte, da die Kurven $E_2 S$ und $E'_2 T$ fast vertikal laufen.

Für die Mehrzahl der Konzentrationen erfolgt entweder bei Passieren der Linie $G_2 F_2 E_2$ oder der Linie $F'_2 E'_2 H_2$ eine Umwandlung aus einem Zweiphasenkomplex in einen anderen, und diese neue Art der Umwandlung verdient nähere Betrachtung.

Nehmen wir zuerst eine Mischung der Konzentration x_1 und komprimieren dieselbe, so durchlaufen wir alle Punkte der Vertikalen $x_1 a$, zuerst als Dampf, dann als Dampf $+ S_A$. Im Punkte a auf der oberen Grenze dieses Gebietes angekommen, besteht die Mischung aus S_A und Dampf F_2 im Verhältnis

$$\frac{a F_2}{a G_2}.$$

Bei höheren Drucken sollen wir in das Gebiet $S_A + L$ übertreten, daher muß die Dampfphase bei fortgesetzter Volumenverkleinerung verschwinden, um einer Flüssigkeitsphase Platz zu machen. Dieselbe ist bei dem herrschenden Druck E_2 . Daher vollzieht sich die Umwandlung:

Dampf $F_2 \rightarrow$ festes $A +$ flüssiges E_2 .

Während derselben bleibt der Druck unverändert, weil wir drei Phasen zusammen haben.

Auch die quantitative Seite der Umwandlung ist sofort aus der Lage der Punkte G_2 , F_2 und E_2 abzulesen

$$1 \text{ Mol. Dampf } F_2 \rightarrow \frac{F_2 E_2}{G_2 E_2} \text{ Mol. festes } A + \frac{F_2 G_2}{G_2 E_2} \text{ flüssiges } E_2 \dots (1)$$

Bevor die Umwandlung anfing, bestand aber eine molekulare Quantität der Mischung aus

$$\frac{a F_2}{G_2 F_2} \text{ festes } A + \frac{a G_2}{G_2 F_2} \text{ Dampf } F_2$$

Daher wird nach der totalen Umwandlung des Dampfes das System bestehen aus:

$$\left(\frac{a F_2}{G_2 F_2} + \frac{a G_2}{G_2 F_2} \times \frac{F_2 E_2}{G_2 E_2} \right) \text{ festes } A + \frac{a G_2}{G_2 F_2} \frac{F_2 G_2}{G_2 E_2} \text{ flüssiges } E_2$$

oder¹⁾:

$$\frac{a E_2}{G_2 E_2} \text{ festes } A + \frac{a G_2}{G_2 E_2} \text{ flüssiges } E_2,$$

ein Verhältnis, das auch sofort aus der Lage der Punkte G_2 , a und E_2 abzulesen wäre.

Fangen wir an mit einem Gemisch der Konzentration x_2 , so durchlaufen wir auf $x_2 b$ zuerst eine Reihe Dampfphasen, zunächst eine Reihe Komplexe $G + L$, und das Gemisch besteht zuletzt aus

$$\frac{b E_2}{F_2 E_2} \text{ Mol. Dampf } F_2 + \frac{F_2 b}{F_2 E_2} \text{ Mol. Flüssigkeit } E_2.$$

Auch jetzt muß bei weiterer Volumverkleinerung die Dampfphase verschwinden und der Umwandlung (1) unterliegen, und man berechnet wieder leicht, daß danach das System besteht aus:

$$\frac{b E_2}{G_2 E_2} \text{ festes } A + \frac{b G_2}{G_2 E_2} \text{ flüssiges } E_2.$$

Wir bekommen also sowohl für die Konzentrationen G_2 bis F_2 aus den Komplexen festes $A + \text{Dampf } F_2$ als für die Konzentrationen F_2 bis E_2 aus den Komplexen Dampf $F_2 + \text{Flüssigkeit } E_2$ den Komplex festes $A + \text{Flüssigkeit } E_2$, weil die gemeinschaftliche Dampfphase umgewandelt wird.

Bei weiterer Volumverkleinerung geht man auf jeder Vertikalen weiter und der korrespondierende Punkt der Kurve $E_2 S$ giebt die sich langsam ändernde Konzentration der jedesmaligen Flüssigkeit an.

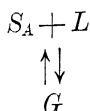
Erniedrigt man den Druck im System festes $A + \text{Flüssigkeit}$ bis zur Linie $G_2 F'_2 E_2$, so tritt dort unter zeitweiligem Gleichbleiben des Druckes die umgekehrte Umwandlung wie (1) ein, also:

$$\text{Flüssigkeit } E_2 + \text{festes } A \rightarrow \text{Dampf } F'_2.$$

$$\begin{aligned} 1) \quad & \frac{a F'_2}{G'_2 F'_2} + \frac{a G_2}{G_2 F'_2} \times \frac{F'_2 E_2}{G_2 E_2} = \frac{a F'_2}{G'_2 F'_2} \times \frac{G_2 E_2}{G_2 F'_2} + \frac{a G_2}{G_2 E_2} \times \frac{F'_2 E_2}{G_2 E_2} \\ & = \frac{a F'_2 (G_2 E_2 + F'_2 E_2)}{G'_2 F'_2 \times G_2 E_2} + \frac{F'_2 E_2 (G_2 E_2 - a F'_2)}{G_2 E_2} = \frac{G_2 E_2 (a F'_2 + F'_2 E_2)}{G'_2 F'_2 \times G_2 E_2} \\ & = \frac{a F'_2}{G'_2 F'_2}. \end{aligned}$$

Weil aber jetzt zwei Phasen sich zu einer umwandeln, wird es von ihrer Menge abhängen, welche von ihnen neben dem gebildeten Dampf übrig bleibt, und man wird also, je nachdem die Totalkonzentration zwischen G_2 und F_2 oder zwischen F_2 und E_2 liegt, $S_A + \text{Dampf}$ oder $E_2 + \text{Dampf}$ bekommen (und nur im Punkt F_2 Dampf allein).

Die Linie $G_2 F_2 E_2$ der p, x -Schnitte, Fig. 0, ist auf der Cylinderfläche der Tripelkurve für fest $A + \text{Flüssigkeit} + \text{Dampf}$ gelegen. Was für die gewählte Temperatur gilt, gilt also auch für alle Temperaturen zwischen O_A und dem Quadrupelpunkte, und beim Passieren dieser Cylinderfläche findet also folgende Umwandlung bei konstantem Drucke statt:



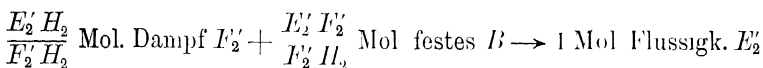
Während der Umwandlung bleibt der Druck konstant, und es befinden sich oberhalb und unterhalb der Cylinderfläche die Gebiete nachstehender Komplexe:

$$\frac{S_A + L}{S_A + G - G + L}.$$

In der p, t -Projektion befinden sich dieselben Gebiete ober- und unterhalb der Tripelkurve EO_A .

Für die Konzentrationen F'_2 bis H_2 erfolgt die Umwandlung aus einem Komplex zweier Phasen in einen anderen auf der Linie $F'_2 E'_2 H_2$.

Als Beispiele dieser Mischungen gelten die Konzentrationen x_3 und x_4 . Bei niedrigen Drucken sind sie wieder homogen und gasförmig. Bei Erhöhung des Druckes kommt man beim Durchlaufen der Vertikallinien $x_3 c$ und $x_4 d$ stets zu Komplexen aus Dampf und S_B . Auf der Linie $F'_2 H_2$ findet jetzt unter konstant bleibendem Drucke folgende Umwandlung statt



Nach dem vorigen sieht man leicht, daß man daher mit

den Konzentrationen $F'_2 - E'_2$ zu Komplexen aus Dampf F'_2 und Flüssigkeit E'_2 ¹⁾ und mit den Konzentrationen E'_2 bis H_2 zu Komplexen aus derselben Flüssigkeit und S_B übergeht. Für die Konzentration x_3 hat man vor der Umwandlung:

$$\frac{c H_2}{F'_2 H_2} \text{ Mol. Dampf } F'_2 + \frac{c F'_2}{F'_2 H_2} \text{ Mol. } S_B;$$

nach der Umwandlung:

$$\frac{c E'_2}{F'_2 E'_2} \text{ Mol. Dampf } F'_2 + \frac{c F'_2}{F'_2 E'_2} \text{ Mol. Flüssigkeit } E'_2.$$

Ebenso berechnen sich für die Konzentration x_4 die Mengen Dampf + S_B und Flüssigkeit + S_B aus der Lage des Punktes d . Umgekehrt wird man bei Druckerniedrigung sowohl aus dem Komplex Dampf F'_2 + Flüssigkeit E'_2 als aus dem Komplex Flüssigkeit E'_2 + festes B zum Komplex Dampf F'_2 + festes B übergehen, weil die gemeinsame Phase E'_2 verschwindet.

Daher haben wir für alle Temperaturen zwischen O_B und dem Quadrupelpunkte beim Passieren der Cylinderfläche der Tripelkurve für festes B + Flüssigkeit + Dampf folgende Umwandlung:

$$\begin{array}{c} L \\ \updownarrow \\ G + S_B \end{array}$$

und es befinden sich oberhalb und unterhalb der Cylinderfläche folgende Gebiete.

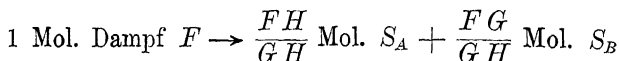
$$\frac{G + L - L + S_B}{G + S_B}.$$

In der p, t -Projektion finden sich dieselben Gebiete ober- und unterhalb der Tripelkurve EO_B .

Betrachten wir jetzt noch die Umwandlungen auf den Cylinderflächen für die beiden anderen Tripelkurven. Unterhalb der Temperatur des Quadrupelpunktes haben wir für jede Tempe-

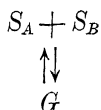
¹⁾ Daher verschwindet beim Komprimieren die zuerst gebildete feste Phase wieder total. Diese merkwürdige Erscheinung ist vor kurzem von Kuenen [Phil. Mag. [6] 4, 127 (1902)] bei fester CO_2 beobachtet in Gemischen mit C_2H_6 . Wir kommen später darauf zurück.

ratur einen p, x -Schnitt der Gestalt wie Fig. 58. Man sieht nun leicht, daß bei Volumverkleinerung die Komplexe $S_A + \text{Dampf } F$ oder Dampf $F + S_B$ in den Komplex $S_A + S_B$ transformiert werden, weil folgende Umwandlung des Dampfes stattfindet:



und umgekehrt bei Volumvergrößerung.

Daher wird das Symbol der Umwandlung in beiderlei Richtung



und das Symbol der Verteilung der Gebiete

$$\frac{S_A + S_B}{S_A + G - G + S_B}.$$

In der p, t -Projektion finden sich dieselben Gebiete ober- und unterhalb der Tripelkurve FL .

Zuletzt kommt die Umwandlung beim Passieren der Cylinder- der Tripelkurve für die Phasen $S_A + S_B + L$ in Betracht. Wie wir S. 123 gesehen haben, können diese Kurven sich bei steigendem Drucke zu höheren oder auch zu niedrigeren Temperaturen bewegen.

Ersterer Fall tritt auf, wenn in einem p, x -Schnitt, wie Fig. 65, der für eine Temperatur gilt, die sehr wenig oberhalb des Quadrupelpunktes liegt, die Schnittlinien ES und $E'T$ mit den Flüssigkeitsflächen für S_A und S_B sich bei genügender Druckerhöhung in einem Punkte P begegnen. Bei dem zu diesem Punkte gehörigen Drucke tritt man in das Gebiet für $S_A + S_B$ über. P ist der Schnittpunkt mit der Kurve EP und QPR die Schnittlinie mit der Cylinderfläche. Oberhalb QPR haben wir das Gebiet der beiden festen Phasen, unterhalb desselben die beiden Gebiete $S_A + L$ und $L + S_B$, daher ist das Symbol der Umwandlung auf der Linie QPR durch Erhöhung sowohl als durch Erniedrigung des Druckes

$$S_A + S_B$$



während dieselbe quantitativ nach folgender Gleichung verläuft:

$$1 \text{ Mol. Flüssigkeit } P \longrightarrow \frac{P R}{Q R} \text{ Mol. } S_A + \frac{P Q}{Q R} \text{ Mol. } S_B.$$

Bei Druckerhöhung verschwindet also die flüssige Phase und erstarrt die Mischung total. Bei Druckerniedrigung tritt $S_A + L$

Fig. 65.

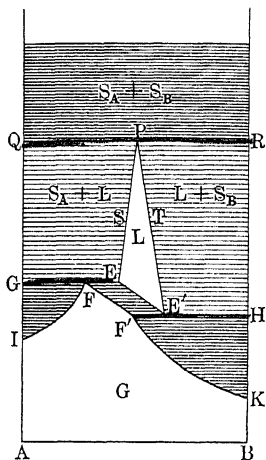
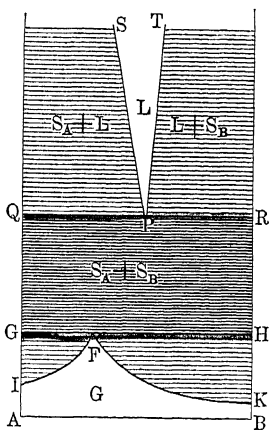


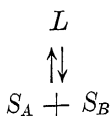
Fig. 66.



oder $L + S_B$ auf, je nachdem die Konzentration des Komplexes an B kleiner oder größer als diejenige der Flüssigkeit P ist.

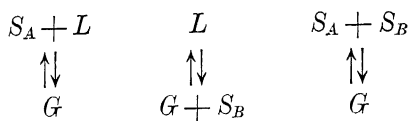
In der p, t -Projektion finden sich dieselben Gebiete ober- oder unterhalb der Tripelkurve EP . Ware dagegen die Kurve EP ruckläufig und denkt man sich eine solche in Fig. 64 angebracht, so sieht man leicht, daß die Gebiete UO_1EP für $S_A + L$ und VO_2EP für $S_B + L$ sich oberhalb des Quadrupelpunktes bei höheren Drucken ungestört ausdehnen, daß dagegen jetzt bei niedrigeren Temperaturen durch Druckerhöhung ein Übergang aus $S_A + S_B$ in $S_A + L$ oder $L + S_B$ möglich ist, also Schmelzung beim Passieren der Kurve EP auftritt, ähnlich wie bei Systemen einer Komponente geschieht, wenn die Schmelzkurve ruckläufig ist

Dieser Fall tritt auf, wenn in einem p, x -Schnitte der Raumfigur die Kurven ES und $E'T$ bei einer Temperatur oberhalb des Quadrupelpunktes umgekehrt wie in Fig. 65 laufen, daher sich nach unten schneiden würden. Unterhalb dieser Temperatur wird dann ein p, x -Schnitt der Gestalt wie Fig. 66 auftreten. Auf der Linie QPR findet jetzt die Umwandlung



statt, welche gerade das Umgekehrte der zuerst betrachteten ist.

Einem solchen Unterschied waren wir bei den Umwandlungen auf den drei anderen Cylinderflächen nicht begegnet. Die Umwandlungssymbole:



waren die einzigen, welche sich mit der Lage der Gebiete der verschiedenen Komplexe beiderseits der Cylinderflächen oder der Tripelkurven in der p, t -Projektion vertrugen. Dies muß auch mit dem Gesetze von Le Chatelier¹⁾ übereinstimmen, nach welchem die Umwandlung, die zum größeren Druck führt, mit Volumverkleinerung verknüpft sein soll. Das sind also die Umwandlungen in der Richtung von unten nach oben.

Für die erste und dritte Umwandlung ist es sofort klar, denn wenn G in $S_A + L$ oder in $S_A + S_B$ übergeführt wird, nimmt ganz sicher das Volum ab und also ist die umgekehrte Umwandlung jedenfalls unmöglich. Für die zweite Umwandlung $G + S_B \rightarrow L$ ist es auch deutlich, daß sie mit Volumverminderung verknüpft sein wird, sobald die Menge der Gasphase, welche daran teil nimmt, einigermaßen bedeutend ist. In der Nähe des Schmelzpunktes von S_B wird dieselbe jedoch sehr gering und es könnte fraglich scheinen, ob, wenn B ein Stoff ist, der

¹⁾ Erstes Heft, S 39

unter Ausdehnung schmilzt, die Volumänderung ihr Zeichen umkehren könnte. Diese Möglichkeit besteht nun offenbar nicht, weil sonst die Lage der Gebiete eine andere als die S. 108 abgeleitete sein würde.

Beim Passieren der vierten Cylinderfläche oder der Kurve EP haben wir dagegen zweierlei Umwandlung möglich gefunden:

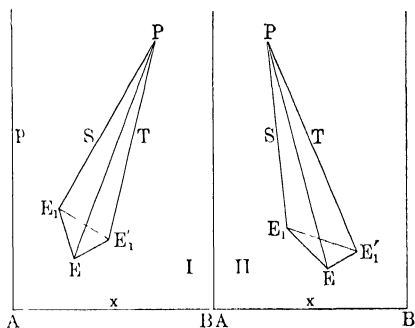
$$\begin{array}{ccc} S_A + S_B & & L \\ \updownarrow & \text{und} & \updownarrow \\ L & & S_A + S_B \end{array}$$

Nach dem Gesetz von Le Chatelier muß daher im ersten Falle die Umwandlung von L in $S_A + S_B$, im zweiten diejenige von $S_A + S_B$ mit Volumverminderung verknüpft sein.

In Fig. 65 war die erste Bedingung ganz sicher erfüllt, weil bei Druckvergrößerung sowohl Ausscheidung von S_A als von S_B stattfand (siehe S. 119)

Es ist jedoch auch noch ein Schnittpunkt P der Kurven E_1S und $E_1'T$ bei Druckerhöhung zu bekommen, wenn beide Kurven rechtsläufig oder linksläufig sind, wie Fig. 67 I und II.

Fig 67



Im ersteren Falle bewirkt Volumverkleinerung Ausscheidung von S_A , aber Auflösung von S_B , im zweiten das Umgekehrte. Jedoch kann dann die gleichzeitige Ausscheidung von $S_A + S_B$ aus der Lösung P eventuell noch mit Volumverkleinerung verbunden sein. Dals dies der Fall ist, kann man natürlich nur bei Kenntnis der Volumverhältnisse vorhersehen. Da die Bestimmung der-

selben bei groſsen Drucken jedenfalls viel schwieriger ist als die Bestimmung der Lage der Kurven $E_1 S$ und $E_1' T$, so kann die Begegnung dieser beiden in P und die totale Erstarrung bei diesem Drucke wohl besser umgekehrt als Beweis dienen, daſs dabei Volumverkleinerung auftritt.

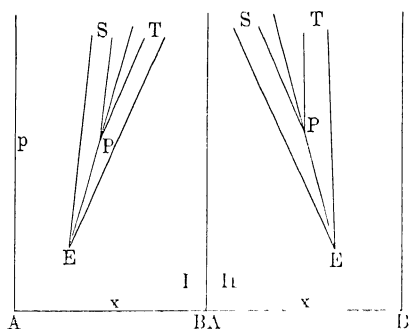
Bei der Kurvenlage Fig. 65 blieb es unsicher (siehe Fig. 62, S. 123), ob sich die Konzentration der flussigen Phase neben $S_A + S_B$ auf EP nach der Seite von A oder B verschob; bei der Kurvenlage Fig. 67 I steht es dagegen fest, daſs diese sich bei höheren Drucken nach B , bei Fig. 67 II nach A verschiebt, weil die Kurve EP eine mittlere Lage hat zwischen $E_1 S$ und $E_1' T$ und also auch mit diesen rechts- oder linkslaufig ist.

Geht die Kurve EP für $S_A + S_B + L$ bei Druckerhöhung zu niedrigeren Temperaturen, so muſs die Umwandlung

$$S_A + S_B \rightarrow L$$

mit Volumverkleinerung verknüpft sein. In Fig. 66 ist dies der Fall, weil sowohl die Auflösung von S_A als von S_B Verminderung

Fig. 68.



des Volums zur Folge hat. Dann bleibt aber die Frage offen, wie sich die Konzentration der Flüssigkeit auf EP ändert. Die Kurven SP und TP können sich aber auch nach unten schneiden, wenn ihre Lagen sind wie in Fig 68 I und II, wo Volumverkleinerung in I Ausscheidung von S_A und Auflösung von S_B bewirkt, in II umgekehrt. In diesen Fällen läuft auch die Kurve EP nach rechts oder nach links.

4. Umwandlungen bei konstantem Druck.

Im vorigen haben wir für das ganze Temperaturgebiet die Umwandlungen bei konstanter Temperatur betrachtet, welche durch Volumänderung bewirkt werden. Es hat sich dabei gezeigt, wie man dabei nacheinander Gebiete einzelner Phasen wie G und L oder Gebiete der Komplexe zweier Phasen kontinuierlich durchläuft und nur vorübergehend in den Cylinderflächen der Komplexe dreier Phasen (oder den Tripelkurven der p, t -Projektion) Halt macht, wo man bei gleichbleibendem Druck verweilt, bis sich eine bestimmte Umwandlung zwischen den drei Phasen vollzogen hat, um dann in einen neuen binären Komplex überzugehen. Dabei zeigte sich, daß sich auf der einen Seite einer Cylinderfläche oder der damit übereinstimmenden Tripelkurve stets ein binärer Komplex, auf der anderen deren zwei befinden.

Im allgemeinen sind an Systemen zweier Komponenten dergleichen Umwandlungen bei konstanter Temperatur für die Mischungen verschiedener Konzentration äußerst wenig studiert, so daß wir im folgenden nur selten auf dieselben zurückkommen werden. Weil aber unsere Raumdarstellung eigentlich aus einer Reihe p, x -Schnitte aufgebaut worden war, so war doch die Betrachtung der Umwandlungen in denselben am geeignetsten, um deren Besonderheiten kennen zu lernen, und um die Bedeutung der ganzen Raumdarstellung für die Erledigung aller Fragen über Gleichgewichtsänderungen ans Licht zu bringen.

In viel größerem Maßstabe sind dagegen Umwandlungen in binären Systemen bei konstantem Druck studiert. Will man diese in ihrem ganzen Umfange betrachten, so hat man eine Reihe Schnitte für konstanten Druck in der Raumfigur anzubringen und darin, ganz ähnlich wie wir für die Schnitte bei konstanter Temperatur ausführten, den Umwandlungen nachzugehen, welche durch Wärmezufuhr oder -entnahme sich vollziehen können.

Es wurde sich dann eine sehr grosse Analogie mit den vorigen Umwandlungen ergeben, und wir wurden auch in den Schnitten für konstanten Druck nacheinander Gebiete einzelner

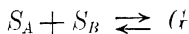
Phasen (L oder G) und Gebiete binärer Komplexe durchwandern, deren Natur abhängig ist von der Gesamtkonzentration des Versuchsgemisches, um zeitweise bei gleichbleibender Temperatur in den Cylinderflächen der Komplexe dreier Phasen (oder den korrespondierenden Punkten der Tripelkurven) Halt zu machen, bis sich dort eine bestimmte Umwandlung zwischen den drei Phasen vollzogen hat.

Eine rasche Übersicht dafür gewährt die p, t -Projektion, wo wir bereits die Lage der verschiedenen Gebiete kennen lernten. Man hat nur zu beachten, welche Gebiete man durchläuft, wenn man auf bestimmter Höhe eine Horizontallinie durch die Fig. 64 zieht. Man sieht dann, daß die Reihenfolge am einfachsten ist bei sehr hohen und sehr niedrigen Drucken und am verwickeltsten bei den mittleren. Jedesmal wenn man eine Tripelkurve trifft, wird sich die zugehörige Umwandlung vollziehen, bevor man in das nächstfolgende Gebiet übertritt.

Die Natur dieser Umwandlungen ist am leichtesten aus der Lage der Gebiete zur linken und rechten Seite der Tripelkurve abzuleiten. So befinden sich zur linken und rechten Seite der Tripelkurve LF die folgenden Gebiete (s. Fig. 64):

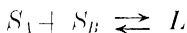
$$S_A + S_B \quad \left| \quad \begin{array}{l} S_A + G \\ S_B + G \end{array} \right.$$

Daher muß das Umwandlungssymbol bei konstantem Druck sein:



und nach dem Gesetz von van't Hoff-Le Chatelier¹⁾ bedeutet \rightarrow hier eine Umwandlung mit Wärmeabsorption, weil man von niedrigeren zu höheren Temperaturen übergeht, und \leftarrow also eine Umwandlung mit Wärmeentwicklung.

Für die Kurve EP findet man ebenso für die Umwandlung bei konstantem Druck das Symbol



Es macht jetzt keinen Unterschied, ob die Kurve EP rechts-

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 38

oder linksläufig ist, weil dieses von den Volum- und nicht von den Wärmeverhältnissen abhängt.

Zur linken und rechten Seite der Kurve EO_A finden sich die Gebiete:

$$S_A + L \quad \left| \quad \begin{array}{l} S_A + G \\ L + G \end{array} \right.$$

Deshalb muß das Umwandlungssymbol bei konstantem Druck sein:

$$S_A + L \rightleftharpoons G.$$

Die drei abgeleiteten Symbole sind einigermaßen selbstverständlich, weil die Verda pfung oder Sch elzung von festen oder flüssigen Phasen wohl immer Wärme absorbieren wird.

Die Tripelkurve EO_B bot für die U wandlungen bei konstanter Temperatur keine Besonderheit, jetzt dagegen wohl. Denn dieselbe giebt bei niedriger Temperatur folgende Verteilung der Gebiete:

$$\begin{array}{l} S_B + L \\ L + G \end{array} \quad \left| \quad S_B + G,$$

woraus sich die Umwandlung folgert.

$$L \rightleftharpoons S_B + G$$

Dagegen hat man bei höherer Temperatur die Verteilung:

$$S_B + G \quad \left| \quad \begin{array}{l} S_B + L \\ L + G \end{array} \right.,$$

deshalb die Umwandlung

$$S_B + G \rightleftharpoons L$$

Wodurch diese Änderung der thermischen Verhältnisse bedingt wird, werden wir später sehen.

Ebenso besprechen wir jetzt nicht ausführlich die quantitative Seite aller Umwandlungen bei konstantem Druck, da diese sich von selbst ergeben, wenn die verschiedenen t, x -Durchschnitte, welche studiert sind, zur Besprechung gelangen

5. Umwandlungen bei konstantem Volum.

Etwas länger müssen wir bei den Umwandlungen bei konstantem Volum verweilen, weil diese nach der quantitativen Seite gänzlich ununtersucht sind und deshalb nur im allgemeinen betrachtet werden können, was hier am Platze ist.

Praktische Bedeutung hat diese Untersuchung besonders für die Umwandlungen zwischen drei und vier Phasen. Bei den Umwandlungen bei konstanter Temperatur oder konstantem Druck lassen sich die aufeinander folgenden Gleichgewichte zwischen zwei Phasen stets leicht quantitativ in den p, x - oder t, x -Schnitten ablesen. Den Gleichgewichten dreier Phasen begegnet man dabei aber stets nur als einem Übergangszustand zwischen zwei verschiedenen Systemen zweier Phasen, und man kann ihre Quantitäten während der Umwandlung nicht in diesen Figuren ablesen; dazu wäre eine Kenntnis der Volumverhältnisse nötig. Überdies begegnet man bei einer Untersuchung, wo t oder p konstant gehalten werden, den dreiphasigen Komplexen (weil sie monovariant sind) stets nur bei einem Drucke oder einer Temperatur.

Will man diese über eine größere Strecke von p - und t -Werten studieren, so muß man die Untersuchung so leiten, daß sowohl p als t variieren können. Die Betrachtung der Umwandlungen, welche sich dabei zwischen den Phasen eines Systems bestimmter Totalkonzentration vollziehen, wird am einfachsten, wenn man es bei konstantem Volum nimmt.

Je nach der Totalkonzentration des untersuchten Systems und seines Volums durchläuft man dann eine größere oder kleinere Strecke der Tripelkurven und kann dabei auch den Quadrupelpunkt treffen, der bei den Untersuchungen, wo p oder t konstant gehalten werden, nur zufälligerweise getroffen wird, wenn die p - oder t -Werte mit denjenigen dieses Punktes identisch sind.

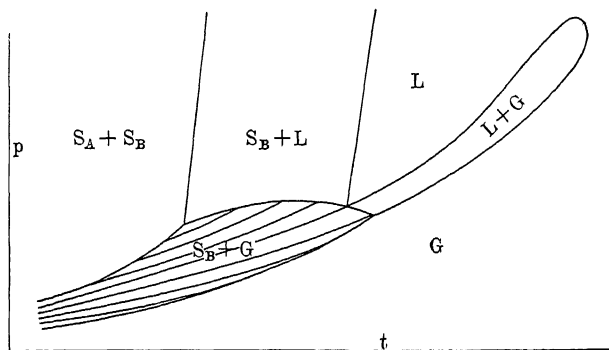
Der p, t -Schnitt durch die Raumfigur, welchen wir für einen bestimmten x -Wert anbringen, wird natürlich mit diesem Werte wechseln, bei großem Gehalt an der Komponente A wird er z. B. durch die Gebiete gehen, die diese Komponente als feste Phase

enthalten; bei großem Gehalt an B wird letztere als feste Phase darin auftreten. So giebt die Fig. 69 ein Bild eines Schnittes für einen sehr großen Gehalt an B .

Es ist nicht schwer, in der Raumfigur die Gestalt derartiger Schnitte abzuleiten.

Je nach dem Volum, in dem die Mischung sich befindet, wird man in einem solchen Schnitt eine Reihe höher oder niedriger

Fig. 69.



gelegener p, t -Kurven und damit auch verschiedene Gebiete durchlaufen. Für das Gebiet $L + G$ haben wir eine derartige Betrachtung bereits früher gesondert angestellt (S. 84 und folg.). Kennen wir die Volumverhältnisse aller in einem p, t -Schnitt auftretenden Phasen genau über das ganze Temperaturgebiet, so wurde sich auch für alle Werte des Totalvolumens die Aufeinanderfolge der Zustände angeben lassen. Da diese Bestimmungen an keinem einzigen System ausgeführt sind, wollen wir nur ein paar der wichtigsten Punkte durch eine schematische Darstellung der Molekularvolumina beleuchten

Wir wählen dafür zuerst eine Temperatur unterhalb des Quadrupelpunktes, wobei also die flüssige Phase fehlt. Der p, x -Schnitt, der dabei gilt, ist Fig. 58 (S. 112). Nach dem, was bei der Ableitung von Fig. 41 (S. 85) gesagt ist, sieht man leicht, daß mit dem p, x -Schnitt Fig. 58 folgende Figur 70 (a. f. S.) für die Molekularvolumina übereinstimmt.

G ist also das Molekularvolumen von S_A , H von S_B , IF die

Molekularvolumina der Dämpfe, die mit S_A , FK derjenigen, die mit S_B koexistieren. Hat also ein Gemisch der Konzentration x_1 das Volum $x_1 C$, so hat man nur die Gerade GC zu ziehen, um das Dampfgemisch E zu finden, das neben S_A besteht, während die Anzahl Mol sowohl als die Volumina beider Phasen sich verhalten wie $CG : CE$. Ebenso wird ein Gemisch der Konzentration x_2 beim Volum $x_2 D$ aus der Gasphase L und S_B im Molekularverhältnis $DH : DL$ bestehen. Damit der Komplex $S_A + \text{Dampf}$

Fig. 70

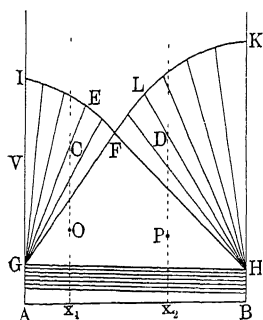
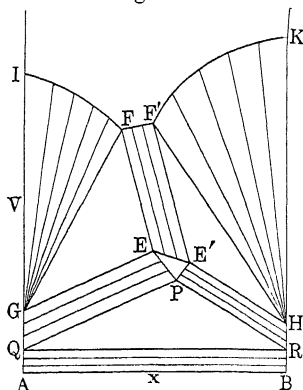


Fig. 71.



bestehe, soll das Volum durch einen Punkt innerhalb des Dreiecks GFI dargestellt werden, für $S_B + \text{Dampf}$ durch einen Punkt in HFK . Wird das Volum größer genommen, so ist alles Dampf, wird es kleiner genommen (z. B. O oder P), so kommt man zuerst in das Dreieck GFI , dessen Eckpunkte die Volumina von S_A , S_B und des mit beiden koexistierenden Dampfes F darstellen. Daher besteht dann das Gemisch aus diesen drei Phasen, deren Molekularverhältnisse aus der Lage des Punktes, der das Totalvolum darstellt, im Dreiecke zu berechnen sind. Es zeigt sich also, daß bei jeder Konzentration ein Gemisch bei genügend kleinem Volum aus dem dreiphasigen Gebilde $S_A + S_B + G$ besteht.

Wird das Volum noch kleiner genommen, so daß es unterhalb der Geraden GH kommt, so bestande damit das Gemisch nur aus den beiden festen Phasen $S_A + S_B$.

Geht man jetzt zu einer höheren Temperatur über, so ändert sich die Fig. 70 in der Weise, daß die Punkte G und H ein wenig in die Höhe rücken, während die Kurven IF und KF , und damit auch ihr Schnittpunkt F , ihre Lage viel stärker erniedrigen. Dadurch wird das Dreieck $G FH$ viel kleiner.

Es geht daraus hervor, daß ein Punkt wie P bei höheren Temperaturen aus dem Dreieck $G FH$ in HFK übertritt, und D aus diesem heraustritt. Eine bestimmte Mischung, die bei niederen Temperaturen den Komplex $S_A + S_B + G$ bildet, wird also bei höherer Temperatur in den binären Komplex $S_B + G$, eine solche mit größerem Anfangsvolum in G übergehen. Daraus ergibt sich eine Lage der p, t -Kurven für bestimmte Volumina im Gebiete $S_B + G$, wie sie in Fig. 69 angedeutet ist.

Für jede Temperatur lassen sich in Figuren wie 70 die Mengenverhältnisse der drei oder zwei Phasen für jede Mischung mit bekannter Konzentration und Volum ablesen. Je kleiner das Volum, desto weiter schreitet die Mischung in Fig. 69 auf der Kurve für $S_A S_B G$ fort, bevor sie in $S_B G$ übergeht. Ist das Volum klein genug, so erhält sich der Komplex $S_A S_B G$ bis zu der Temperatur des Quadrupelpunktes.

Bevor wir sehen, welche Umwandlung sich dort vollzieht, betrachten wir zuerst noch ein zweites v, x -Diagramm für eine sehr wenig oberhalb des Quadrupelpunktes gelegene Temperatur. Für den Fall, daß die Kurve für $S_A S_B L$ rechtsläufig ist, bildete

Nr	Gebiete	Phasenkomplexe
1	$G I F'$	$S_A + G$
2	$H K F'$	$S_B + G$
3	$E F' F' E'$	$L + G$
4	$G F' P Q$	$S_A + L$
5	$H F' P R$	$S_B + L$
6	$E E' P$	L
7	$G F' E$	$S_A + L + G$
8	$H F' E'$	$S_B + L + G$
9	$Q P R$	$S_A + S_B + L$
10	$A Q R B$	$S_A + S_B$

Fig. 65 (S. 139) einen p, x -Schnitt für eine solche Temperatur. Damit stimmt das v, x -Diagramm Fig. 71, worin alle Buchstaben die nämliche Bedeutung haben wie Fig. 65. Es sind folgende Gebiete anwesend (s. Tabelle a. v. S.).

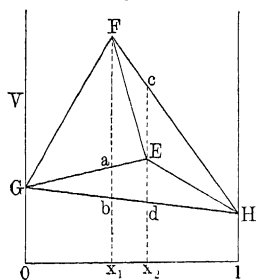
Es hat sich, verglichen mit Fig. 70, zwischen Nr. 1 und 2 Nr. 3 eingeschoben, und damit hängen die anderen neuen Gebiete 4 bis 9 zusammen, die den Platz des Gebietes $G F H$, Fig. 70, für $S_A S_B G$ eingenommen haben.

Es sind darunter Nr. 7, 8, 9 drei Gebiete für drei Phasen, welche in der p, x -Figur durch gerade Linien dargestellt wurden. Die jetzige Figur erlaubt also wieder, bei bekanntem Volum und Totalkonzentration einer Mischung die Quantitäten dieser drei Phasen abzulesen.

Bei Erhöhung der Temperatur ändert sich die Figur in der Weise, daß die Kurven FF' und EE' für die koexistierenden Dämpfe und Flüssigkeiten sich einander nähern und nach rechts und links stets ausdehnen, ebenso wie das Gebiet für L .

Es ändern sich dadurch besonders Lage und Gröfse der Dreiecke für $S_A L G$ und $S_B L G$, woraus erhellt, daß diese

Fig 72



Systeme bei Temperaturerhöhung starken Änderungen in ihren Phasenverhältnissen unterworfen sind. Umgekehrt zieht sich bei Temperaturerniedrigung bis zum Quadrupelpunkt das Dreieck $EE'P$ zu einem Punkt zusammen, wodurch die Gebiete 3, 4, 5 zu Linien reduziert werden, während die drei Dreiecke für drei koexistierende Phasen einander berühren und zu einem Dreieck zusammentreten, wie

in Fig. 72. G, H, F, E sind hier resp. die spezifischen Volumina und Zusammensetzungen der Phasen S_A, S_B, G, L im Quadrupelpunkte. Mittels derselben ist es erst möglich, die Umwandlung, welche im Quadrupelpunkte stattfindet, in ihrem Ganzen zu übersehen. Die p, t -Projektion, Fig. 64, laßt nur sehen, daß man im Quadrupelpunkte durch Wärmezufuhr von der Kurve LF auf eine der Kurven EP, EO_A oder EO_B übergehen kann

In der Raumfigur läßt sich weiter sehen, wie dies von der Konzentration des Gemisches abhängig ist. Denn je nach deren Wert bewegt man sich in derselben auf der Cylinderfläche $MGHN$ in einem mehr zur Linken oder Rechten gelegenen p, t -Schnitt. Davon ist also abhängig, in welchem Punkte man die Linie $GFEH$ des Quadrupelpunktes überschreitet, und also auf welche Cylinderflächen man übergehen kann. Ist die Konzentration des Gemisches zwischen derjenigen der Punkte G und F gelegen, so kann man entweder auf die Cylinderfläche $QGHR$ oder auf GEO_A , also auf die monovarianten Systeme $S_A S_B L$ oder $S_A GL$ übergehen.

Liegt die Konzentration zwischen derjenigen der Punkte F und E , so kann man entweder auf $QGHR$ oder GEO_A oder FHO_B , also auf die Systeme $S_A S_B L$, $S_A GL$ oder $S_B GL$ übertreten.

Liegt endlich die Konzentration zwischen derjenigen der Punkte E und H , so kann man auf $QGHR$ oder FHO_B , also auf die Systeme $S_A S_B L$ oder $S_B GL$ übergehen.

Die Entscheidung ist nun mittels der Volumverhältnisse der Phasen im Quadrupelpunkte, die in Fig. 72 verzeichnet sind, zu treffen.

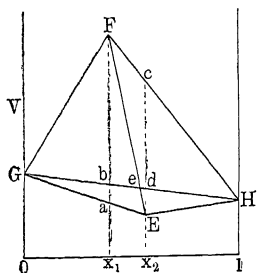
Das grofse Dreieck GFH giebt daselbst die Volumina an, bei denen ein System mit einem bestimmten x -Werte aus den Phasen $S_A(G)$, $S_B(H)$ und $G(F)$ bestehen kann. Da E die flussige Phase darstellt, die im Quadrupelpunkte bei Warmezufuhr auftritt, geht jeder Punkt des grofsen Dreiecks bei der Umwandlung in eines der drei kleineren Dreiecke über, wobei eines der drei folgenden Systeme auftreten kann

Dreieck	System
GFE	$S_A GL$
HFE	$S_B GL$
GHE	$S_A S_B L$

Es zeigt sich daselbst, daß für v -Werte zwischen 0 und v_1 das System $S_A GL$ auftritt, wenn die V -Werte enthalten sind im Dreieck GFe , und das System $S_A S_B L$, wenn die V -Werte enthalten sind in Gae , u. s. w. Deshalb

x -Wert	V -Wert	Gebildetes System
$0 - x_1$	$G F a$	$S_A G L$
	$G a b$	$S_A S_B L$
	$F c E$	$S_B G L$
$x_1 - x_2$	$F a E$	$S_A G L$
	$a b d E$	$S_A S_B L$
$x_2 - 1$	$c E H$	$S_B G L$
	$E d H$	$S_A S_B L$

Fig. 73.



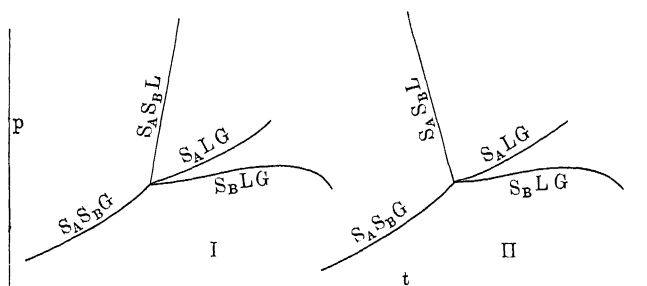
Die Fig. 71 und 72 sind in der Voraussetzung dargestellt, die auch für die Raumfigur und Fig. 64 gilt, daß die flüssige Phase E im Quadrupelpunkte ein größeres Volum hat als die Phasen $S_A + S_B$, woraus sie entstehen kann; es lag der Punkt E oberhalb der Linie GH in Fig. 72. In diesem Falle laufen die Cylinderfläche $QGHR$ oder die Tripelkurve EP nach rechts.

Der andere, weniger oft vorkommende Fall, daß E ein kleineres Volum hat, bedingt (S. 142) eine Richtung nach links der genannten Fläche und Kurve. Dadurch geht man durch Wärmezufuhr im Quadrupelpunkt entweder vom System $S_A S_B L$ oder $S_A S_B G$ auf eines der Systeme $S_A L G$ oder $S_B L G$ über. Das x, V -Diagramm erhält daselbst die Gestalt der Fig. 73, wo E unterhalb der Linie GH liegt. Die x, V -Werte eines Gemisches unterhalb des Quadrupelpunktes liegen jetzt in einem der Dreiecke $G F H$ oder $G H E$, um oberhalb des Punktes überzugehen in Punkte der Dreiecke $G F E$ oder $H F E$. Die Bedingungen für die Art der Umwandlung aus der Lage des darstellenden Punktes des Systems sind daher in folgender Tabelle angegeben.

Die Symbole für die Umwandlung im Quadrupelpunkte lassen sich qualitativ leicht aus der p, t -Projektion der Raumfigur ableiten. Die beiden möglichen Kurvenlagen, die mit Fig. 72 und 73 übereinstimmen, sind Nr. I und II aus Fig. 74

x -Wert	System unterhalb Quadrupelpunkt	V -Wert	System oberhalb Quadrupelpunkt
$0 - x_1$	$S_A S_B G$	$G F b$	$S_A G L$
	$S_A S_B L$	$G b a$	
	$S_A S_B G$	$F b e$	
	$S_A S_B L$	$a b e E$	
$x_1 - x_2$	$S_A S_B G$	$F c d E$	$S_B G L$
	$S_A S_B L$	$e d E$	
	$S_A S_B G$	$c d H$	
	$S_A S_B L$	$d H E$	
$x_2 - 1$			

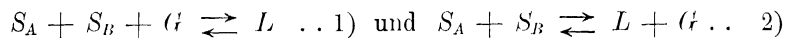
Fig. 74.



Nun folgen aus der Verteilung der Kurven zur rechten und zur linken Seite des Quadrupelpunktes

$$S_A S_B G \left| \begin{array}{l} S_A S_B L \\ S_A L G \\ S_B L G \end{array} \right. \quad \text{und} \quad S_A S_B G \left| \begin{array}{l} S_A L G \\ S_B L G \end{array} \right.$$

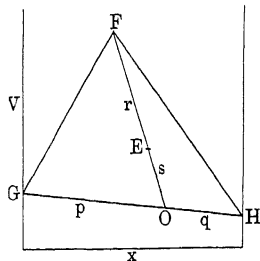
sofort die Umwandlungssymbole



In quantitativer Hinsicht lassen sie sich nur aus den Fig. 72 und 73 bestimmen, denn die Phasen müssen in solchen Quantitäten genommen werden, daß sowohl die gesamte Konzentration wie das gesamte Volumen der Phasen zu beiden Seiten der Gleichung

einander gleich sind. Dies wird erreicht, wenn man auf irgend eine lineare Weise die darstellenden Punkte der vier Phasen in Verbindung setzt. Verlängern wir dazu z. B. in Fig. 75, die mit Fig. 72 übereinstimmt, die Linie FE bis zu ihrem Schnittpunkt O mit GH und bezeichnen die Stücke GO , OH , FE , EO mit p , q , r und s . Nehmen wir jetzt q Mol G und p Mol H , so werden sie $(p + q)$ Mol eines Gemisches geben, dessen Zusammensetzung und Volum durch O dargestellt werden.

Fig. 75.



Also:

$$p \text{ Mol } H + q \text{ Mol } G = (p + q) \text{ Mol } O.$$

Ebenso hat man:

$$s \text{ Mol } F + r \text{ Mol } O = (r + s) \text{ Mol } E$$

und aus beiden:

$$qr \text{ Mol } G + pr \text{ Mol } H + (p + q)s \text{ Mol } F = (p + q)(r + s) \text{ Mol } E,$$

also

$$qr S_A + pr S_B + (p + q)s G \rightleftharpoons (p + q)(r + s) L \quad . \quad . \quad 3)$$

In Fig. 73 kann man dieselbe Berechnung ausführen und hat dann nur s negativ zu rechnen; man bekommt also

$$qr S_A + pr S_B \rightleftharpoons (p + q)s G + (p + q)(r - s) L \quad . \quad 4)$$

Die Werte von p , q , r , s sind alle vollkommen bestimmt durch die Koordinaten v , x der Punkte $G H F E$. Man kann also die Koeffizienten der Gleichungen (3) und (4) hierin ausdrücken. Es kommen jedoch ziemlich verwickelte Ausdrücke zum Vorschein, so daß ich deren Ableitung unterlasse. Sind die Fig. 72 und 73 bekannt, so wird es daher einfacher sein, die Werte von p , q , r , s graphisch zu bestimmen und damit die Koeffizienten zu berechnen, welche die Quantitäten der sich in den Quadrupelpunkten umwandelnden Phasen angeben.

Am Schlusse dieser Generalübersicht der Raumfigur und ihrer Projektionen erubrigt es zu memorieren, daß Guldberg bereits

in einer aus 1870 datierenden Abhandlung in nordischer Sprache zu einer räumlichen Darstellung der drei Flüssigkeitsflächen gelangt war. Er nannte dieselben. Verdampfungsfläche, Gefrierfläche und Sättigungsfläche, betrachtete deren $(p, x)_t$ - und $(p, t)_x$ -Schnitte, und besonders die drei Flüssigkeitskurven, die die Schnittlinien dieser Flächen repräsentieren. Es wäre nur sehr wenig in seinen Ausführungen zu ändern, um wesentliche Sätze der Phasenlehre darin wiederzufinden.

Merkwürdigerweise wurde dieser Abhandlung keine Aufmerksamkeit geschenkt, bis vor kurzem Abegg sie mit anderen als „Beiträge zur Molekulartheorie der Stoffe“ in Ostwalds Klassiker Nr. 141 aufs neue herausgab (S. 27 u. flg.).

§. 4. Die Komplexe aus fester und flüssiger Phase, worin die beiden Komponenten als feste Phase auftreten.

I. Die Gleichgewichte einer Komponente mit Flüssigkeit bei konstantem Druck.

1. Ihre Lage in der Raumfigur.

Nachdem wir also im vorigen eine generelle Übersicht über den Zusammenhang aller möglichen Phasenkomplexe der Systeme zweier Komponenten erlangt haben, wobei nur diese beiden als feste Phasen auftreten, wenden wir uns zur detaillierten Behandlung derjenigen Gleichgewichte, in denen eine oder beide dieser festen Phasen vorkommen.

Alles, was auf diesem Gebiete bekannt ist, beschränkt sich fast ausschliesslich auf die Erstarrungs- und Schmelzerscheinungen binärer Gemische, und diese sind wieder fast ohne Ausnahme nur bei atmosphärischem Druck studiert.

Um dieselben kennen zu lernen, hat man also entweder durch die Raumfigur eine Horizontalebene, oder durch die p, t -Projektion, Fig. 64, eine Horizontallinie zu legen, auf einer Höhe gleich 1 Atm. Letztere zeigt uns die Gebiete, die successiv durchwandert werden, und die Art der Umwandlungen, welche sich bei konstanter Temperatur vollziehen, wenn man eine Tripelkurve überschreitet (siehe § 3, V, 4), der Horizontalschnitt der

Raumfigur dagegen kann uns auch über die quantitativen Verhältnisse belehren.

Da die Figuren ganz allgemein sind, kann der Schnitt für $p = 1$ Atm. durch sehr verschiedene Gebiete gehen, wobei hauptsächlich die Höhe der Punkte F , O_A , O_B in Fig. 64 von Bedeutung ist. Man sieht dies sofort an den Horizontallinien 1, 2, 3, die in Fig. 64 gezogen sind.

Ist die Flüchtigkeit beider Komponenten sehr groß, so kann der Schnitt für $p = 1$ Atm. eine Lage wie 1 haben, und an durchläuft nur Gebiete, wo die festen Phasen verdampfen; bei der Lage 2 tritt sowohl Verdampfung wie Schmelzung auf, bei 3 nur Schmelzung.

Da bei den bisherigen Untersuchungen der betreffenden Erscheinungen meistens der Dampf nicht berücksichtigt wurde, werden wir die eingehende Besprechung seines Einflusses hier unterlassen¹⁾ und nur die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen ohne Dampfanwesenheit betrachten. Dies kann hier um so mehr geschehen, weil diejenigen Systeme, worin nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten, meistens sehr wenig flüchtig sind, so daß die Linie für $p = 1$ Atm. die Lage 3 hat.

2. Graduelle Erstarrung, wenn sich die eine Komponente fest ausscheidet.

Legen wir nun auf einer derartigen Höhe eine Horizontalebene durch die Raumfigur, so bekommen wir die Fig. 76 als t , x -Schnitt. Hierin sind C und D die Schmelzpunkte²⁾ von S_A und S_B bei $p = 1$ Atm., CE giebt die Temperaturen und Konzentrationen der Reihe Lösungen, welche neben S_A koexistieren können, mit zunehmendem Gehalt an B , DE ebenso die mit S_B koexistierenden Lösungen, deren Gehalt an A zunimmt. Die hier gezeichnete Gestalt dieser Kurven ist die geäußerte; auf

¹⁾ Später kommen wir auf diese Fragen zurück, wo auch mögliche Verbindungen der zwei Komponenten in Betracht gezogen sind — ²⁾ Hier und in der Folge nehmen wir für A stets die Komponente mit dem niedrigsten Schmelzpunkt, weil dieselbe meistens auch die flüchtigste ist. Dadurch bleibt dieselbe Anordnung beibehalten, welche auch in der Raumfigur vorausgesetzt wurde.

mögliche Änderungen kommen wir §. 4, V. zurück. H und I sind die Siedepunkte von flüssigem A und B und HI die Siedekurven. Da wir diese bereits früher besprochen haben, so werden wir für Betrachtungen über die Zustände, die bei Abkühlung durchlaufen werden, immer unterhalb derselben anfangen, also im Gebiete $CHIDE C$ der flüssigen Phasen L .

Wir wählen zuerst eine flüssige Phase einer Konzentration x_1 kleiner als diejenige x des Punktes E . Bei Abkühlung von a bis zu b bleibt sie flüssig. Bei b ist die Temperatur erreicht,

Fig. 76.

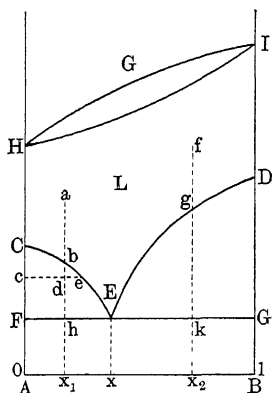
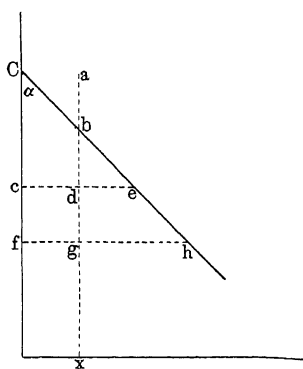


Fig. 77.



bei welcher sie mit festem A koexistieren konnte; die kleinstmögliche Temperaturerniedrigung kann jetzt die feste Phase A auftreten lassen, und dadurch verschiebt sich der darstellende Punkt der flüssigen Phase successiv von b bis zu E . Dies kann nur stattfinden, wenn sich fortwährend S_A abscheidet. Die relativen Mengen des Phasenkomplexes $S_A + L$ können einfach gefunden werden, indem man die Linie abx_1 innerhalb des Gebietes FCE der Phasen $S_A + L$ verfolgt. Nimmt man z. B. den Punkt d und legt dadurch die Horizontallinie cde , so stellt c die feste Phase S_A und e die flüssige Phase L_e dar, welche zusammen den Komplex d bilden. Daher besteht dasselbe aus:

$$\frac{de}{ce} \text{ Mol } S_A + \frac{cd}{ce} \text{ Mol } L_e.$$

Ist der Komplex abgekühlt, bis die Lösung in E angekommen ist, so besteht er aus

$$\frac{hE}{FE} \text{ Mol } S_A + \frac{Fh}{FE} \text{ Mol } L_E$$

oder

$$\frac{x - x_1}{x} \text{ Mol } S_A + \frac{x_1}{x} \text{ Mol } L_E \dots \dots (1)$$

Es ist nützlich, sich zu vergegenwärtigen, wie es sich mit den Mengen ausgeschiedener fester Substanz bei gleicher Temperaturerniedrigung verhält. Dazu betrachten wir den einfachsten Fall, daß die Kurve CE eine Gerade ist (Fig. 77), die einen Winkel α mit der Achse macht. Sei $bd = dg = 1^\circ$, dann ist $de = tg \alpha$, $gh = 2tg \alpha$. Die abgeschiedenen Mengen fester Substanz pro 1° und 2° Abkühlung einer Flüssigkeit der Konzentration x sind also:

$$\frac{ed}{ce} = \frac{tg \alpha}{tg \alpha + x} \quad \text{und} \quad \frac{gh}{fh} = \frac{2tg \alpha}{2tg \alpha + x},$$

und für n° :

$$\frac{ntg \alpha}{ntg \alpha + x}.$$

Man sieht daraus, daß für jede Lösung die pro Grad abgeschiedene Menge bei fortschreitender Abkühlung stets kleiner wird, also gerade im Anfang am größten ist.

Weiter ist die anfängliche Menge desto größer, je kleiner x ist, also je mehr die Lösung sich der reinen Substanz A nähert. Dagegen ist dann die Abnahme der abgeschiedenen Menge bei weiterer Abkühlung stärker als bei größeren x -Werten. Ist, wie meistens, die Kurve konkav gegen die x -Achse, so wird α bei fortschreitender Abkühlung stets kleiner, was eine neue Ursache für die Abnahme der pro Grad abgeschiedenen Menge fester Substanz ist. Nur bei stark konvexen Kurven konnte das Umgekehrte stattfinden.

In ganz ähnlicher Weise kann die Abscheidung von festem B aus allen flüssigen Phasen, deren Konzentration x_2 zwischen x und 1 gelegen ist, verfolgt werden. Alle teilweise erstarrten Komplexe $S_B + L$ befinden sich innerhalb des Gebietes DEG , und ihre Mengenverhältnisse sind wieder durch die Lage des

darstellenden Punktes auf einer Vertikale $f x_2$ unmittelbar gegeben, ebenso wie die bei einer bekannten Temperaturerniedrigung abgeschiedene Menge der festen Phase S_B .

Der Komplex von der Gesamtkonzentration x_2 besteht also, wenn die Lösung bis zu E fortgeschritten ist, aus:

$$\frac{Ek}{EG} \text{ Mol } S_B + \frac{kG}{EG} \text{ Mol } L_E$$

oder

$$\frac{x_2 - x}{1 - x} \text{ Mol } S_B + \frac{1 - x_2}{1 - x} \text{ Mol } L_E \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

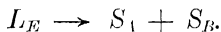
II. Gleichgewichte zweier fester Komponenten mit oder ohne Flüssigkeit.

1. Die totale Erstarrung im eutektischen Punkte.

Bei der graduellen Erstarrung unter Abscheidung von festem A oder B sind wir schliesslich zur gemeinsamen Lösung E angelangt bei der Temperatur, die durch diesen Punkt angegeben wird. Da die Lösung E sowohl neben S_A als neben S_B bestehen kann, muss sie auch mit beiden festen Phasen koexistieren können, und bei dieser einzigen Temperatur konnte an also S_A , S_B und L_E in beliebigen Mengen ohne jegliche Änderung zu einander fügen.

Wir haben hier ein nonvariantes Gebilde. Wohl sind dazu im allgemeinen in binaren Systemen vier Phasen nötig, doch haben wir bei den jetzigen Betrachtungen den Druck festgelegt, und deshalb reduziert sich die notige Zahl der Phasen auf drei. Aus derselben Ursache waren die Gleichgewichte aus S_A oder S_B mit Lösung monovariant und bei konstanter Temperatur sogar nonvariant.

Die drei bei der Temperatur der Linie $FE G$ koexistierenden Phasen S_A , L_E , S_B können nun bei weitergehender Abkühlung nicht bestehen bleiben, sondern müssen sich in einen neuen monovarianten, also zweiphasigen Komplex umwandeln. Nach der Ableitung der Raumfigur ist dies der Komplex $S_A + S_B$, so dass bei Abkühlung unter die Temperatur des Punktes E die folgende Umwandlung (siehe S 144) stattfindet



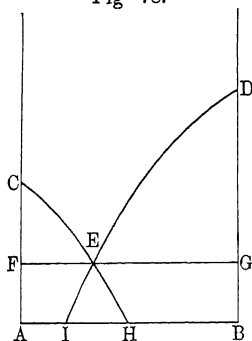
Es ist jedoch sehr nützlich, dies noch aus anderen einfachen Gesichtspunkten verständlich zu machen, nämlich indem man die Erscheinungen der Übersättigung zu Hilfe zieht.

Wir haben bei der Beschreibung der graduellen Erstarrung vorausgesetzt, daß eine Lösung anfangs, S_A oder S_B abzuscheiden, gerade wenn ihre darstellende Linie ax_1 oder fx_2 (Fig. 76) die Kurven CE oder DE traf. Bei allen höheren Temperaturen konnte eine Lösung keine feste Substanz abscheiden, war also in Bezug auf S_A oder S_B ungesättigt. Das Gebiet $CHIDE C$ kann also auch das Gebiet der ungesättigten Lösungen genannt werden.

Findet jedoch die Ausscheidung nicht statt, so würde z. B. der Punkt d immer noch eine Lösung darstellen, aber bis zu Temperatur unterkühlt, wo sie in normalem Gleichgewicht zu einem Komplex der festen Phase S_A und der Lösung e zerfallen sein sollte. Deshalb kann Punkt d und ebenso alle Punkte im Gebiete CEF auch übersättigte Lösungen in Bezug auf S_A darstellen; ebenso DEG übersättigte Lösungen in Bezug auf S_B .

Beide Gebiete können sich aber noch weiter nach unten aus-
 en (Fig. 78), wenn man die beiden Kurven CE und DE

Fig. 78.



sich über ihren Schnittpunkt fortsetzen läßt. Ersteres Gebiet wurde sich dann ausdehnen über ACH , letzteres über BDI . Nun folgt daraus aber, daß bei Abkühlung eines Komplexes $S_A + L$ unterhalb FE die Lösung, die bei jeder Temperatur dazu gehört, wegen der Lage der Kurve EH sich im Gebiete befindet, wo die Lösungen an S_B übersättigt sind. Ebenso waren alle Lösungen, die zu Komplexen mit S_B gehörten, unterhalb

EG auf EI gelegen und also übersättigt an S_A . IEH ist dann das Gebiet der gegenseitigen Übersättigung. Tritt nun der normale Gleichgewichtszustand ein durch Ausscheidung von S_B oder S_A , so ist keine der Lösungskurven unterhalb E zu verfolgen

sondern es findet in diese Punkte die Umwandlung der Lösung E zu $S_A + S_B$ statt nach der Gleichung:

$$1 \text{ Mol } L_E = \frac{EG}{FG} \text{ Mol } S_A + \frac{FE}{FG} \text{ Mol } S_B$$

oder

$$1 \text{ Mol } L_E = (1 - x) \text{ Mol } S_A + x \text{ Mol } S_B.$$

Diese Erstarrung findet nun in allen möglichen Gemischen statt, denn diese alle enthalten, wenn die Abkühlung bis zu der Temperatur $FE G$ fortgeschritten ist, als flüssige Phase E . Deshalb wird die Erstarrung eines jeden Gemisches bei dieser Temperatur vollständig werden. Daher vollzieht sich für das Gemisch x_1 die Erstarrung von b bis h , für x_2 von g bis k . Das Erstarrungsintervall wird also von beiden Seiten kleiner, um in E Null zu werden. Die Lösung x erstarrt vollständig (wenn keine Verzögerung auftritt in der Erscheinung von S_A und S_B) bei der Temperatur dieses Punktes. Die graduelle Erstarrung aller Mischungen bis auf eine wurde zuerst von Rudberg¹⁾ an Metallgemischen beobachtet. Guthrie²⁾ lenkte die Aufmerksamkeit auf die große Allgemeinheit³⁾ dieses Erstarrungstypus in binären Gemischen und nannte die niedrigste und bei konstanter Temperatur erstarrende Mischung die „eutektische“. Diesen Namen werden wir fortan beibehalten und reden also von der eutektischen Mischung, der eutektischen Temperatur, und vom eutektischen Punkt E , der die betreffenden Werte von x und t darstellt.

2 Das Eutektikum als Konglomerat und als Strukturbestandteil.

Wegen der Erstarrung bei konstanter Temperatur wurde die eutektische Mischung, sowohl im flüssigen als im festen Zustande, lange für eine einheitliche chemische Verbindung gehalten. Wir werden in § 4, IV. sehen, wie dieser Irrtum auf experimentellem Wege beseitigt wurde; während in § 6 sich herausstellen wird, daß der Erstarrungspunkt einer Verbindung wohl

¹⁾ Poggend Annal 18, 240 (1830). — ²⁾ Phil Mag [5] 17, 462 (1884). — ³⁾ Faktisch war bereits Guldberg in 1870 (siehe S 154) zu dieser Einsicht gekommen, was jedoch unbekannt blieb.

eine Maximum-, aber niemals eine Minimumtemperatur sein kann in der Reihe der Erstarrungstemperaturen für die Mischungen seiner Bestandteile.

In Wirklichkeit erstarrt die eutektische Flüssigkeit zu einem „Konglomerat“ von x Mol B und $(1 - x)$ Mol A . Wir wählen absichtlich diesen Namen, um damit ein mechanisches Gemenge zweier fester Phasen anzudeuten, worin, wie innig es auch sein mag, die Krystalle beider nebeneinander liegen, und um jeder Verwechslung mit homogenen Mischkrystallen vorzubeugen.

In Wirklichkeit ist jedoch wegen der Gleichheit der Zusammensetzung in jedem Punkte und wegen der Gleichzeitigkeit der Krystallisation beider Bestandteile die Durchmischung der beiden Phasen im eutektischen Konglomerat eine so innige, daß vielmals das erstarrte „Eutektikum“ mit bloßem Auge oder sogar bei schwacher Vergrößerung wie eine einheitliche Masse aussieht¹⁾ und nur bei stärkerer Vergrößerung sich als eine Ansammlung meistens sehr regelmäÙig angeordneter Krystalle der zwei Bestandteile entpuppt.

Enthält die erstarrende Mischung mehr A oder B als die eutektische Mischung, so hat sich der überschüssige Anteil derselben zuvor im festen Zustande ausgeschieden. Zwischen diesen Krystallen wird dann bei der eutektischen Temperatur die eutektische Mischung fest. Wegen ihrer scheinbaren Einheitlichkeit ist sie gewöhnlich bei genauer Betrachtung der erstarrten Masse deutlich zwischen den Krystallen der einen oder anderen Komponente als besonderer Gefugebestandteil zu erkennen. In umfangreichem Maße sind dafür in den letzten Jahren Belege gesammelt bei der mikroskopischen Untersuchung polierter Flächen erstarrter Legierungen. In der „Metallographie“, welche sich zum Ziel gesetzt hat, die Eigenschaften der Legierungen aus der Kenntnis der Gefugebestandteile zu ermitteln, wird deshalb das Eutektikum als ein Strukturelement gerechnet. Daneben sind also festes A oder B die beiden anderen Strukturelemente.

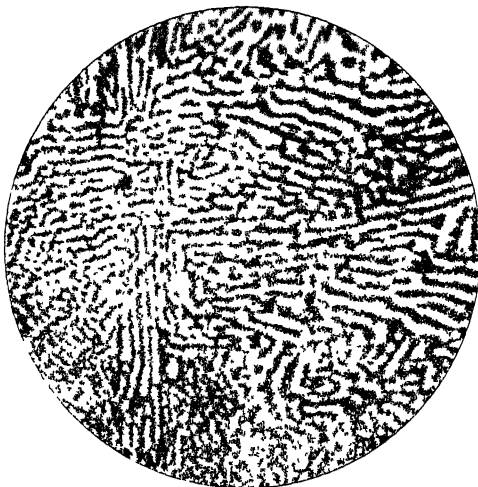
¹⁾ Es sei denn, daß die beiden Phasen durch Farbe oder andere Umstände sich stark unterscheiden

Fig. 79.



Cu 15 Proz, Ag 85 Proz. auf Purpurfarbe angelassen Vergrößerung 600
 a) Nahezu reines Ag in Form rundlicher Krystalliten. b) Eutektikum von Silber- (weiße) und Kupfer- (schwarze) Krystalliten.

Fig 80.



Cu 28 Proz, Ag 72 Proz auf Purpurfarbe angelassen Vergrößerung 1000
 Nur eutektisches Konglomerat

Zur Verdeutlichung seien hier die Gefügebestandteile dreier Legierungen von Ag + Cu vorgeführt, wo der eutektische Punkt bei 778° und 28 Proz. Cu liegt. Daher giebt Fig. 79¹⁾ (a. v. S.), mit weniger als 28 Proz. Cu, als Gefügebestandteile Silber und das Eutektikum, Fig. 81 mit mehr als 28 Proz. Cu Kupfer und Eutektikum zu erkennen; während Fig. 80 (a. v. S.) nur aus dem Eutektikum besteht, worin durch die genügend starke Vergrößerung, unter Mithilfe von Anlassen, die beiden Bestandteile

Fig. 81.



Cu 65 Proz. Ag 35 Proz. auf Purpurfarbe angelassen. Vergrößerung 600

- b) Eutektikum von Silber- (weiße) und Kupfer- (schwarze) Krystalliten
- c) Kupferausscheidungen

des Eutektikums deutlich sichtbar sind. Es ist daher in der Metallographie gebräuchlich, eine besondere graphische Darstellung der Strukturzusammensetzung als Funktion der Totalzusammensetzung der Legierung zu geben. Fig. 82 wurde das Resultat geben für eine Legierung, deren Erstarrung durch Fig. 76 dargestellt wird, wo $x = 40$ Proz.

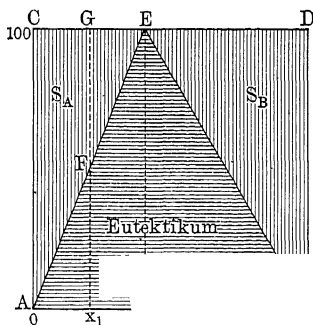
¹⁾ Die Figuren sind von Osmond entlehnt „The Metallographist“, Vol. I, p 17 (1898) [Boston]

In dieser Mischung besteht die erstarrte Masse aus 100 Proz. Eutektikum. Da für eine Mischung mit x_1 Proz. das Eutektikum $\frac{x_1}{x}$ Proz. beträgt [Gleichung (1), Seite 158], so wird dieser Betrag durch Fx_1 ausgedrückt; FG ist dann der Gehalt an festem A . Die Mengen des Eutektikums und der Komponenten werden also gemessen durch die Teile der Ordinaten, welche innerhalb der Dreiecke AEB , ACE und BED fallen. Diese Mengen werden nur dann der Wirklichkeit entsprechen, wenn bei der eutektischen Temperatur keine Verzögerung in der Ausscheidung von S_A oder S_B stattgefunden hat.

Die Erstarrung des Eutektikums findet bei konstanter Temperatur statt. Die dabei freiwerdende Wärme wird also seiner Menge proportional sein, und kann daher ebenso für jedes Gemisch in Fig. 82 abgelesen werden,

Fig. 82

wenn man als Ordinate die Schmelzwärme des Eutektikums nimmt. Dieselbe nimmt daher von der Mischung x nach beiden Seiten bis Null ab, wenn man den Gehalt an A oder B stetig vermehrt. Die Wärme dagegen, welche während der graduellen Erstarrung zwischen einem Punkte der Losungskurven und der eutektischen Temperatur frei wird, ist in seinem Gange (wie aus der Darlegung Seite 158 erhellt) von der Gestalt der Losungskurve abhängig.



3 Die erstarrten Gemische unterhalb der eutektischen Temperatur

Bis jetzt betrachteten wir in den erstarrten Mischungen nur die Quantitäten der freien Komponenten A oder B und des Eutektikums. In Fig. 76 kommt das darauf hinaus, als ob wir die Lage des darstellenden Punktes auf die Achsen FA und Ex , oder GB und Ex bezogen, wo Ex dann die Achse des Eutektikums ist. So besteht dann die Mischung der Konzentration x_1

sofort nach der Erstarrung aus

$$\frac{x - x_1}{x} \text{ Mol } S_A \quad \text{und} \quad \frac{x_1}{x} \text{ Mol Eutektikum}$$

und man sieht, daß dieses Verhältnis bei weiterer Abkühlung genau dasselbe bleibt

Man kann aber auch absehen von den Strukturbestandteilen und die Zusammensetzung der erstarrten Masse in A und B angeben. Dazu hat man nur die Zusammensetzung des Eutektikums aus.

$$(1 - x) \text{ Mol } A \quad \text{und} \quad x \text{ Mol } B$$

zu substituieren und bekommt für die Mischung x_1

$$(1 - x_1) \text{ Mol } A \quad \text{und} \quad x_1 \text{ Mol } B.$$

Dasselbe Resultat bekommt man, wenn man die Lage des Punktes h auf die beiden Achsen FA und GB bezieht. Daraus ergibt sich also der wirkliche Gehalt der Masse an den beiden festen Komponenten, unabhängig von ihrer Gruppierung.

Auch dieses Verhältnis bleibt bei weiterer Abkühlung dasselbe, so lange keinerlei neue Zustandsänderungen auftreten. Solche konnten entweder bestehen in einer Umwandlung von S_A oder S_B , oder in der Bildung von Mischkrystallen oder einer Verbindung aus beiden. Über derartige, in Konglomeraten zweier fester Phasen stattfindende Umwandlungen, siehe später § 5.

4. Die Schmelzung der Mischungen.

Die Verhältnisse bei der Erhitzung einer bestimmten Mischung zweier Komponenten lassen sich nun leicht verstehen.

Ebenso wie das eutektische Gemisch bei Abkühlung als Ganzes erstarrt, wird ein Gemisch der beiden festen Phasen in diesem Verhältnis, ebenso wie ein einheitlicher Körper, durch Wärmezufuhr sich verflüssigen können. War das Gemisch bereits einmal geschmolzen gewesen, und danach erstarrt, so befindet sich das Eutektikum darin bereits in unnger Mischung präformiert, und es ist zu erwarten, daß die Schmelzung der ganzen Mischung genau bei der eutektischen Temperatur stattfinden wird, und diese Temperatur sich bis zum Ende der Schmelzung ebenso wie

der Schmelzpunkt eines einheitlichen Körpers konstant erhalten wird. Werden aber die beiden Komponenten im festen Zustande gemischt, dann wird es von der Weise der Durchmischung und der Verteilung der festen Substanzen abhängen, ob die Zusammenschmelzung vollständig und genau bei der genannten Temperatur stattfindet. Die Möglichkeit einer Überhitzung ist hier nicht ausgeschlossen, weil jede Substanz für sich sehr wohl eine höhere Temperatur verträgt und nur in Berührung mit der zweiten zusammenschmelzen kann.

Dafs bloße Berührung genügt, ist mehrmals an Metallgemischen beobachtet, so von Spring¹⁾ und Hallock²⁾.

Bei diesem Prozeß wird Wärme gebunden. Daher wird, wenn die Verflüssigung rasch genug stattfindet, das feste Gemisch, wenn es bei höherer Temperatur zusammengebracht wird, von selbst auf die eutektische Temperatur zurücksinken.

Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung eutektischer Gemische zur Hervorrufung niedriger Temperaturen. Natürlich sind nur solche für Kaltemischungen brauchbar, deren eutektische Temperatur niedriger liegt, als die der Umgebung. Fast ausschließlich sind dafür Gemische aus einem Salze und Eis (oder wegen der Feinheit besser Schnee) in Anwendung gekommen.

Findet ihr Zusammenschmelzen rasch genug statt, so sind sie sogar zu Badern konstanter Temperatur zu gebrauchen, und denselben Dienst konnten also auch andere eutektische Gemische für höhere Temperaturen leisten.

Man braucht natürlich sich nicht angstlich an das Mischungsverhältnis des Eutektikums zu halten, da theoretisch sogar jede andere Mischung auch bei der eutektischen Temperatur zu schmelzen anfangen muß. Doch wird beim Zusammenbringen in sehr abweichendem Verhältnis die Wahrscheinlichkeit groß, daß man entweder die eutektische Temperatur praktisch nicht erreicht oder nur kurz beibehält.

Für die zusammengeschmolzenen und nachher erstarrten

¹⁾ Berl. Ber. 15, 595 (1882). — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 378 (1888)

Mischungen steht es dagegen fest, daß sie alle bei dieser Temperatur zu schmelzen anfangen müssen, und diese wird so lange währen, bis das Eutektikum verflüssigt ist. Bei steigender Temperatur wird sich dann der überschüssige feste Bestandteil mehr und mehr darin auflösen, bis er eben bei derjenigen Temperatur verschwindet, die dem betreffenden Punkte der Löslichkeitskurve korrespondiert.

III. Methoden zur Bestimmung der Erstarrungskurven, des eutektischen Punktes und der Natur der festen Phasen.

Die Ausdehnung, welche die Untersuchungen über die Erstarrungserscheinungen binärer Systeme erlangt haben, hat wegen der großen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften, speciell in den letzten Jahren, zu einer großen Zahl von Methoden geführt, welche jede ihr specielles Gebiet von Benutzbarkeit haben. Wir wollen dieselben hier im kurzen anführen.

1. Thermische Methode.

a) Abkühlungsversuche. Eines der einfachsten Mittel, um die Art der Erstarrung zu ermitteln, ist die genaue Beobachtung der Temperaturen der anfänglichen und der totalen Erstarrung an einer Reihe Gemischen von fortschreitender Konzentration. Findet die Erstarrung nach dem Schema der Fig 76 statt, so muß man auf diese Weise Punkte der Kurven *CE* und *ED* für den Anfang und Punkte der horizontalen Linie *FEG* für das Ende der Erstarrung finden.

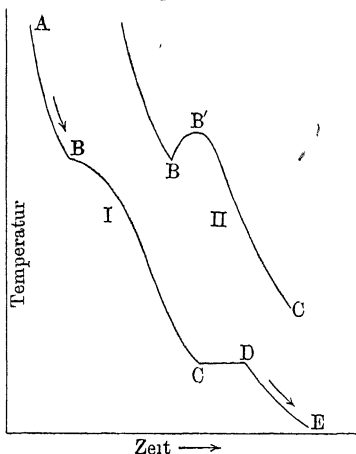
Man hat dazu an einem eingesteckten Thermometer nur zuerst das Moment der Erscheinung der ersten Krystalle im flüssigen Gemisch zu beobachten, und nachher die Temperatur der totalen Erstarrung abzulesen, welche meistens bei nicht zu kleiner Menge Substanz deutlich einige Zeit konstant bleibt. Die Genauigkeit der Methode wird sehr gesteigert, wenn man das Rohr mit Substanz und Thermometer von einem zweiten leeren Rohr umgiebt und dieses erst in das Bad bringt, worin die Abkühlung stattfindet. Je nach der Lage der beiden Erstarrungstemperaturen kann

dafür die Luft gewählt werden oder ein Bad von höherer oder niedrigerer Temperatur. Liegen beide Temperaturen zu sehr auseinander, so ist es besser, jede durch einen besonderen Versuch zu bestimmen.

Insbesondere gilt das für die obere Temperatur der anfänglichen Erstarrung, weil diese bei zu rascher Abkühlung leicht zu niedrig gefunden wird, auch wenn man durch Impfen mit einer kleinen Menge fester Substanz der Übersättigung vorbeugt. Man hat nur zu bedenken, daß nach dem Erstarrungsschema Fig. 76 die Erstarrung ganz graduell stattfindet, so daß, wenn keinerlei Übersättigung stattfindet, die Temperatur auch beim Überschreiten der Erstarrungskurve keinen Stillstand zeigen wird. Der einzige Unterschied ist dann, daß vom Anfang der Erstarrung an die Temperatur der Substanz weniger rasch sinken wird als zuvor, weil außer der spezifischen Wärme auch die Erstarrungswärme abgeführt werden muß¹⁾.

Es empfiehlt sich sehr — speciell für die Bestimmung der ersten Erstarrungstemperatur —, den Gang der Abkühlung graphisch durch eine Abkühlungskurve darzustellen. Eine derartige Kurve²⁾ findet sich in Fig. 83, I. Sie gilt für ein Gemisch von 81 Teilen Bi und 19 Teilen Pb. *AB* ist die Abkühlungskurve des flüssigen Gemisches, daran schließt sich mit einem Knick die Kurve *BC*

Fig. 83.



¹⁾ E. Wiedemann, Ann. Phys. Chem. 20, 228 (1883), ist einer der ersten, der auf diese Weise die zwei Erstarrungspunkte bei Legierungen von Pb + Sn oder Pb + Bi bestimmt hat. Schaffgotsch hatte die Methode bereits früher auf Salzgemische angewandt, Pogg. Ann. 102, 295 (1857). — ²⁾ Sie ist der Abhandlung Charpys „Sur les alliages blancs dits antifriction“ entnommen, welche sich im Sammelwerke „Contribution à l'étude des alliages“ befindet, herausgegeben durch die Société d'Encour. pour l'Ind. Nat. Paris 1901. Chamerot et Renouard.

für die graduelle Erstarrung unter Ausscheidung von festem Bi, weiter die horizontale Strecke CD für die Erstarrung des Eutektikums und zuletzt die Kurve DE für die Abkühlung der erstarrten Legierung.

Was die horizontale Strecke CD betrifft, so wird diese nach dem Seite 165 Gesagten bei der Mischung x am deutlichsten hervortreten und durch Änderung der Zusammensetzung in beiderlei Richtung bis Null abnehmen. Es wird daher nur dann gelingen, in den Gemischen mit sehr wenig A oder B die eutektische Temperatur durch eine kleine horizontale Strecke der Abkühlungskurve aufzufinden, wenn die entwickelte Wärme nicht zu klein ist.

Der Anfangspunkt der Erstarrung ist nur aus dem Richtungsunterschied in B zu bestimmen; daher müssen wir die Bedingungen verfolgen, für die ein solcher Knick am deutlichsten hervortritt.

Zuerst muß die Temperatur des Abkühlungsbades für die ganze Dauer des Versuches konstant gehalten werden. Dann muß diese Temperatur geeignet gewählt werden, damit die Abkühlung weder zu rasch noch zu langsam geht. Hierfür ist kein bestimmtes Maß anzugeben, weil die Geschwindigkeit der Abkühlung außerdem von der Quantität der Substanz, dem Verlauf und der Geschwindigkeit ihrer Krystallisation, der dabei entwickelten Wärme und dem Wärmeleitungs- und Ausstrahlungsvermögen der Mischung und des umgebenden Luftmantels abhängig ist.

Im allgemeinen müssen die günstigsten Bedingungen ausprobiert werden. Jedoch ist es nützlich zu betrachten, wie die Wirkung der meist bekannten Faktoren ist.

In erster Linie betrachten wir dazu die Krystallisationswärme. Bei einem Gemisch mit kleinem Gehalt x der zweiten Komponente ist dann — nach S 158 — die pro Grad sich abscheidende Menge der festen Substanz A sehr groß, zumal am Anfang der Erstarrung. Deshalb ist die abzuführende Krystallisationswärme auch sehr groß, die Temperatur wird daher nur sehr langsam sich erniedrigen, und um so langsamer, je größer das

Verhältnis zwischen der Krystallisations- und der spezifischen Wärme der Lösung ist. Es ist daher denkbar — wie bei verdünnten wässerigen Lösungen, wenn daraus Eis ausfriert —, daß die Abkühlungskurve BC im Anfang nur sehr schwach absteigend ist, also im ersten Augenblicke fast horizontal. Wäre die Krystallisationswärme klein, so könnte man dies durch Vermehrung der Quantität der Substanz einigermaßen kompensieren.

Untersucht man Lösungen mit zunehmendem Gehalt x der beigemischten Substanz, so wird nach S. 158 die am Anfang auskrystallisierende Menge kleiner, die Abnahme der Krystallisation bei sinkender Temperatur aber auch kleiner, so daß die Abkühlungskurve für größere x -Werte im Anfang stärker und später weniger konkav zur Zeitachse wird als bei kleinen x -Werten. Da weiter die Abkühlungsgeschwindigkeit mit der Annäherung der Temperatur der Substanz an diejenige des Bades stets abnimmt, müssen schließlich alle Kurven konvex zur Zeitachse werden, wie auch die Kurve BC zeigt.

Bei großen Werten für x , also bei niedrigen Temperaturen, wird meistens die Änderung von x mit der Temperatur, deshalb die auskrystallisierende Menge Substanz pro Grad, sogar zu Anfang so klein, daß kein deutlicher Knick in der Abkühlungskurve hervortreten kann. Die Methode wird dann unbrauchbar.

Die genaue Lage der Kurve ist weiter noch abhängig von der Lage der Erstarrungskurve CE , Fig. 76, welche die Quantitäten von festem A bedingt, die sich bei jeder Temperatur ausscheiden können, von der Änderung der Krystallisationswärme der Kurve entlang, und von der größeren oder geringeren Leichtigkeit des Wärmeaustausches mit dem Bade.

So wurden die Verhältnisse liegen, wenn in jedem Augenblicke die auskrystallisierte Menge mit der Temperatur der teilweise erstarrten Mischung genau stimmte, also bei unendlich großer Krystallisationsgeschwindigkeit.

b) Krystallisationsgeschwindigkeit In Wirklichkeit ist diese aber bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden und bisweilen sehr klein. Dadurch enthält eine erstarrende Lösung, welche bis zur Temperatur t abgekühlt ist, immer mehr von der

starrenden Substanz, als dieser Temperatur entspricht. Sei t_0 eine höher liegende Temperatur, wofür der bei t herrschende Sättigungsgrad gilt, dann ist die Lösung also um $t_0 - t$ Grad überhitzt.

Nun haben Nernst und Abegg¹⁾ den Satz aufgestellt, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit (KG) einer bestimmten Mischung proportional sei der Gesamtoberfläche der bereits vorhandenen festen Substanz und dem Betrag der Überkaltung.

Also:

$$KG = CO (t_0 - t).$$

Hierin ist C dann die Geschwindigkeitskonstante, welche noch abhängig ist von der Temperatur, der Konzentration der Lösung, dem Drucke u. s. w.

Es ist sehr entfernt davon, daß wir heute bereits eine gute Übersicht über den Einfluß aller dieser Faktoren haben würden. Nur einige wenige Versuche liegen vor. So haben Moore²⁾ und später Bogojawlensky³⁾ versucht, die KG in überkalteten Lösungen nach dem Prinzip von Gernez zu bestimmen, welcher die Erstarrung überschmolzener einheitlicher Stoffe (erstes Heft, 75 und 78) durch den Fortschritt der Krystallisation in einem U-Rohr maß, worin bei nicht zu großer Weite die Krystallisationsfläche eine Ebene bleibt. In obiger Formel wird dann $C = \text{konstant}$.

Als allgemeines Resultat fanden sie, daß die KG einer Substanz durch Hinzufügen einer zweiten erniedrigt wird, wobei die kleinsten Mengen des Zusatzes den größten Einfluß haben. Die Konstante C nimmt also mit zunehmenden x -Werten zuerst stark, später langsamer ab. Pickardt⁴⁾ hat später gefunden, daß bei Anisophenon und Benzoesaureanhydrid die Erniedrigung bei einer gewissen Anzahl Fremdstoffen durch die Formel $k\sqrt{x}$ dargestellt werden kann, wo der Koeffizient k von der Versuchssubstanz abhängt und x die Molekularkonzentration des Fremdstoffes ist. Sowie bei vielen indifferenten Fremdstoffen diese Formel sich

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 682 (1894). — ²⁾ Ibid. 12, 545, 559 (1893). — ³⁾ Ibid. 27, 585 (1898). — ⁴⁾ Ibid. 42, 17 (1902).

richtig erwies, machten andere eine Ausnahme. Auch Bogojaw-lensky fand bereits — wie zu erwarten —, daß die Natur der Beimischung eine rofse Rolle spielen kann. Bei seinen Versuchen erwies sich für nicht zu große Werte der Überkaltung die KG als eine lineare Funktion derselben, stimmte also mit obiger Formel.

Doch ist diese Übereinstimmung nur eine scheinbare. Denn die Erstarrung verläuft in Wirklichkeit sehr kompliziert. Vom ersten Augenblicke der Krystallisation an wird die Lösung verdünnter an der sich ausscheidenden Substanz. Diese Abnahme der Konzentration kann in der Nähe der Krystallisationsebene in einem engen Rohr sehr beträchtlich werden. Dadurch ändert sich auch der Grad der Überkaltung, weil die verdünntere Lösung einen niedrigeren Anfangserstarrungspunkt t_0 hat. Überdies ist die Temperatur in der Nähe der Krystallisationsebene höher als diejenige des Bades.

Wildermann¹⁾ hat daher diese Schwierigkeiten umgehen wollen, indem er eine größere Menge Flüssigkeit nahm, worin durch Rühren für gleiche Verteilung von Konzentration und Temperatur gesorgt wurde, während letztere in jedem Moment äußerst genau, elektrisch, gemessen wurde. Dabei bleibt dann aber die Oberfläche der Krystalle nicht dieselbe, sondern wächst fortwährend. Es ist sehr schwierig, dieselbe zu berechnen. Er glaubt jedoch, es sei ihm gelungen, und findet dann für sehr kleine Werte der Unterkühlung obige Formel gültig, und kommt so zu dem Werte für C bei bestimmter Temperatur und Konzentration einiger Lösungen.

Wenn diese Formel gültig ist²⁾, so ist daraus zu erklären,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 341 (1899) — ²⁾ Es ist jedoch fraglich, ob eine andere Formel nicht besser wäre. $t_0 - t$ ist gewählt, um die Entfernung einer Lösung x bei der Temperatur t vom Gleichgewichtspunkte anzugeben. Dieselbe ist aber auch auszudrücken durch $x_1 - x$, wenn x_1 der Gehalt der Beimischung in der Lösung ist, welche bei t^0 gesättigt wäre. $x_1 - x$ ist dann der Grad der Übersättigung. Die Formel wäre dann

$$KG = C(t)(x_1 - x),$$

worin C gleichfalls eine Funktion von t und x ist. Eine gleiche Formel ist auch die, zu der man für die Löslichkeitsgeschwindigkeit gekommen ist (S. 176).

dafs die KG , welche von Moore und Bogojawlensky bestimmt wurde, bei zunehmenden Werten von $t_0 - t$ einem Maximum zustrebt. Denn die Konstante C wird, wie alle Geschwindigkeitskonstanten, mit abnehmenden Werten von t sehr stark abnehmen. Man konnte daher erwarten, dafs dadurch die KG , ebenso wie bei überschmolzenen Flüssigkeiten, bei noch stärkerer Überkaltung abnehmen würde. Bei den genannten Versuchen konnte dies wegen eintretender spontaner Krystallisation nicht beobachtet werden.

Wären nun auch für die Mischungen zweier Komponenten die Werte der Konstante C für die ganze Reihe der x - und t -Werte bekannt, wobei die eine oder andere Komponente auskrystallisieren kann, so wäre es doch eine überaus schwierige Aufgabe, auch wenn die S. 170 genannten Faktoren bekannt wären, damit den Abkühlungsgang zu konstruieren.

Denn nach dem Vorigen ist es jetzt klar, dafs bei fortschreitender Abkühlung des Systems der C -Wert wegen Erniedrigung der Temperatur und der Konzentration des krystallisierenden Bestandteils abnimmt, die Oberfläche der Krystalle dagegen wächst.

Bei Stoffen mit kleinen C -Werten wird deshalb der Knick der Abkühlungskurve, Fig. 83, bei B sehr undeutlich sein, so dafs die Methode zur Bestimmung dieses Punktes unbrauchbar wird. Bisweilen kann man das Hervortreten des Knickes befördern, indem man absichtlich eine kleine Übersättigung eintreten läfst, wodurch die Kurve I in die Kurve II übergeht. Das Maximum B' ist dann jedoch immer etwas niedriger, als der wahre¹⁾ Anfangserstarrungspunkt B .

Weiter ist zu bemerken, dafs die Gröfse des Knickes abhängig ist vom Verhältnis der Maßstäbe, die man für Temperatur und Zeit wählt. Es ist leicht mathematisch nachzuweisen, dafs es ein bestimmtes Verhältnis giebt, wofür der Winkel in B ein

¹⁾ Über die Gröfse dieser Abweichung zwischen scheinbarer und wahrer Gefrieretemperatur bei den Aufgaben der Präzisionskryoskopie findet man sehr detaillierte Untersuchungen bei Nernst und Abegg (l. c.), Raoult [Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 601 (1896) u. 27, 627 (1898)] und Wildermann [ibid 19, 63 (1896), 30, 571 (1901)]

Maximum erreicht. Man hat also bei der graphischen Darstellung womöglich dieses geeignetste Verhältniss für t und z zu wählen, und gelangt dazu praktisch am leichtesten durch ein paar Probezeichnungen, da der Winkel sich rasch ändert.

Den grössten Nutzen hat die Methode der Abkühlungskurven bis jetzt bei der Bestimmung der Anfangs- und Enderstarrungspunkte hochschmelzender Gemische, wie von Metallen, gebracht. Dann ist gewöhnlich die Krystallisationsgeschwindigkeit gross genug, um deutliche Knicke zu bekommen und verdient auch darum besondere Empfehlung, weil man solche Temperaturen nur thermoelektrisch messen kann und diese sich daher vorzüglich zur Registration eignen¹⁾.

c) Erwärmungsversuche. Als zweite Anwendung der thermischen Methode können Erwärmungsversuche dienen, um 1. die eutektische Temperatur als Anfangsschmelzpunkt aller Gemische und 2. die Endschmelzpunkte für jedes Gemisch zu bestimmen, also die Temperatur entweder der Kurve CE oder DE (Fig. 76), bei der die letzte Spur der festen Komponente A oder B verschwindet.

Die eutektische Temperatur ist so vielfach sehr leicht am Stillstande des eingesteckten Thermometers zu bestimmen, zumal wenn durch mehrmaliges Schmelzen und Erstarren das Eutektikum in der Mischung sich gut ausgebildet hat. Bis jetzt liegen keine bestimmten Beobachtungen vor über die Möglichkeit, diese Temperatur bei rascher Erwärmung mehr oder weniger zu überschreiten, wiewohl dies mitunter wohl ganz sicher stattfinden kann.

Viel schwieriger ist der Endschmelzpunkt, also das Verschwinden der letzten Krystalle, genau zu bestimmen. Ist die Masse durchscheinend, so kann man durch Hin- und Hergehen zwischen stets engeren Temperaturgrenzen die Endtemperatur gewöhnlich ziemlich genau bestimmen, wenn die Neigung der Kurven CE und DE mit der Temperatur im zu erreichenden Endpunkte nicht zu klein ist. Und dabei ist fortwährendes Schütteln unbedingt nötig und eingestecktes Thermometer zu

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 116.

empfehlen. Ist die Mischung — wie bei Legierungen — undurchsichtig, so kann das Verschwinden der letzten Krystalle nur aus der graphischen Darstellung des Erwärmungsganges durch eine Erwärmungskurve gefunden werden. Ob dieser Punkt deutlich zum Vorschein kommt, hängt wieder von den nämlichen Faktoren ab, die bei der Abkühlung besprochen sind.

Nur tritt hier natürlich statt der Krystallisationsgeschwindigkeit die Lösungsgeschwindigkeit auf. Hierfür hat Wildermann (l. c.) eine ähnliche Formel aufgestellt, wie die von S. 172 für die KG , und durch Versuche mit Eis ihre Gültigkeit zu beweisen gesucht. Allgemeiner wird jedoch die Lösungsgeschwindigkeit LG proportional genommen der Oberfläche und dem Konzentrationsunterschiede in jedem Augenblicke zwischen der existierenden und der bei der Versuchstemperatur gesättigten Lösung, also (wie die Formel S. 173 unten):

$$LG = CO(x_1 - x).$$

Durch Versuche von Noyes und Whitney¹⁾, Bruner und Tolloczko²⁾ und Drucker³⁾ ist diese Formel für schwer lösliche Stoffe bestätigt gefunden. Die Geschwindigkeitskonstante ist hier auch wieder eine Funktion von t und x .

Je größer C desto rascher wird nun auch bei steigender Temperatur das neue Gleichgewicht erreicht. Doch folgt hieraus, daß je nach dem Maße der Erwärmung und der Größe von C die Temperatur des Verschwindens der letzten Krystalle doch immer mehr oder weniger zu hoch gefunden wird. Doch scheint die Differenz immer kleiner als bei Abkühlungsversuchen und es ist meines Wissens niemals bei der Erhitzung über den Endpunkt heraus Rückgang des Thermometers beobachtet worden. Daß der Lösungsvorgang etwas verzögert ist, kann man auch so ausdrücken, daß die Krystalle der festen Phase überhitzt sind, insoweit sie in einer Lösung sich befinden, mit der sie nur bei niedriger Temperatur im Gleichgewicht stehen konnten, also vergleichbar mit der noch niemals konstatierten Überhitzung einer festen Substanz

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 639 (1897) — ²⁾ Ibid. 35, 283 (1900) — ³⁾ Ibid. 36, 693 (1901)

oberhalb seines Schmelzpunktes. Daß die Erscheinung hier eher möglich ist, liegt natürlich daran, daß die Schmelzung bei Wärmezufuhr an Ort und Stelle stattfindet, während die Auflösung nur mittels eines Transportes der Teilchen möglich ist¹⁾.

Die Überhitzung wäre jedoch nur scheinbar, wenn die Krystalle, wiewohl von der ungesättigten Lösung umgeben, dennoch mit einer anhaftenden Schicht gesättigter Lösung bedeckt wären, eine Ansicht, zu der die angeführten Untersuchungen über die Lösungsgeschwindigkeit geführt haben.

Was nun die Benutzung der Erhitzungsmethode anbelangt, so hat diese mehr vereinzelt stattgefunden, ist aber besonders geeignet für solche Mischungen, deren totales Aufschmelzen nur bei höheren Drucken stattfindet, sodaß sie nur im geschlossenen Rohr untersucht werden können, wo die Abkühlungsversuche durch ausbleibende Krystallisation oft nicht zum Ziele führen.

2. Methode der Löslichkeitsbestimmung

a) Begriff der Löslichkeitskurve Wir haben im vorigen die Gleichgewichtskurven CE und DE stets als Erstarrungs- oder Schmelzungskurven von festem A resp. festem B betrachtet, und darauf grundete sich die Bestimmung dieser Kurven nach der thermischen Methode.

Bei dieser Betrachtungsweise wird die flüssige Phase stets als ein flüssiger Komplex von A und B betrachtet, woraus sich je nach den Werten von t und x entweder festes A oder B ausscheidet. Dieser Standpunkt ist jedoch nur langsam erworben. Historisch hat man angefangen die Kurven als Löslichkeitskurven zu betrachten: CE (Fig. 78, S. 160) die Löslichkeitskurve von festem A in flüssigem B und DE von festem B in flüssigem A .

¹⁾ Um mich zu überzeugen, daß die festen Teile wirklich die Temperatur der ungesättigten Lösung besitzen, in der sie sich befinden, habe ich geschmolzenes NaNO_3 um ein Thermometer krystallisieren lassen und dasselbe in ein Wasserbad von 50° getaucht, worin äußerst kräftig gerührt wurde. In wenigen Augenblicken stieg die Temperatur der Krystalle auch innerlich auf 50° , noch bevor ein Viertel der erstarrten Masse vom Thermometer abgelöst war. Die Flüssigkeit wurde nach volliger Lösung nur $\frac{1}{100}$ gesättigt gewesen sein.

Bei dieser Auffassung ist es passend für die Kurve CE die Konzentration an A von B aus zu messen, und für DE die Konzentration an B von A aus. Auch wurde früher jede Kurve für sich betrachtet und vielfach die Konzentration als Funktion der Temperatur dargestellt, deshalb letztere als Abscisse genommen.

Diese Betrachtungsweise ist lange ein Hindernis für die Erkenntnis gewesen, daß der Schmelzpunkt einer Substanz der natürliche Endpunkt seiner Löslichkeitskurve ist (wenn keine anderen Erscheinungen störend auftreten). Auch hatte sie den Nachteil, daß immer der eine Bestandteil der Lösung als Lösungsmittel, der andere als Gelöstes aufgefaßt wurde. Wie wenig haltbar dieser Begriff ist, erweist sich am deutlichsten daraus, daß dann in Fig. 78 die Kurve CE für die Komponente mit dem niedrigsten Schmelzpunkt die Löslichkeitskurve von festem A in B genannt werden muß, während B selbst bei allen Temperaturen der Kurve CE stets fest ist. Wenn A z. B. Wasser und B ein Salz darstellt, wäre CE also die Löslichkeitskurve von Eis in Salz. Durch Vernachlässigung der Betrachtung dieser zweiten Kurve wurde die Einseitigkeit der früheren Auffassung längere Zeit nicht klar erkannt.

b) Bestimmung der Löslichkeit. Gemäß dieser Auffassungsweise sind auch die älteren Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskurven von Lösungen mit einer festen Komponente stets Bestimmungen der Löslichkeit gewesen.

Man hat dann bei konstanter Temperatur eine gesättigte Lösung darzustellen und deren Gehalt auf irgend eine Weise zu bestimmen. Da nach der Phasenlehre¹⁾ die Konzentration der Lösung, welche im Gleichgewicht mit der festen Substanz steht, von dessen Menge unabhängig ist, schüttelt man auf irgend eine Weise einen Überschufs der festen Phase mit der Flüssigkeit genügend Zeit in einem Thermostat der gewünschten Temperatur und pipettiert dann eine genügende Quantität der klaren Lösung ab²⁾

¹⁾ Heft I, S. 13 — ²⁾ Über die praktische Ausführung dieser viel gebrauchten Methode findet man viele Einzelheiten in Ostwalds und Luthers Handbuch der physikalisch-chemischen Messungsmethoden. 2. Aufl., 1902

Die Benutzbarkeit der Methode ist daher auf solche Temperaturen beschränkt, bei denen größere Bäder leicht konstant zu erhalten sind. Die Schwierigkeiten werden bei hohen Temperaturen so groß, daß dafür die thermische Methode sich viel bequemer erweist. Ebenso ist dieselbe die einzig mögliche, wenn der Gleichgewichtsdruck größer als eine Atmosphäre ist, oder der Gehalt einer Lösung nicht analytisch zu bestimmen ist, wie bei vielen Mischungen organischer Körper. Das Gebiet der Anwendbarkeit der Löslichkeitsmethode beschränkt sich daher auf mittlere Temperaturen, und dann hat sie den Vorteil der größeren Genauigkeit, so daß sie die einzig brauchbare wird für Stoffe mit kleiner Lösungsgeschwindigkeit oder geringer Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur. Ist die L.G. sehr klein, so wird jedoch leicht eine zu kleine Zahl für die Löslichkeit gefunden. Das Umgekehrte findet statt, wenn man die Sättigungsgrenze durch Ausscheidung der festen Phase aus einer übersättigten Lösung erreichen will. Gay-Lussac¹⁾ hat bereits gezeigt, daß man auf beiden Wegen zu demselben Gleichgewichtszustand gelangt, doch scheint meistens ersterer rascher zum Ziel zu führen. So fand de Coppet²⁾, daß beim Zinklaktat eine ungesättigte und eine übersättigte Lösung bei Gegenwart der festen Phase erst nach 17 Tagen auf gleichen Gehalt gekommen waren. Die langsame Erreichung des Gleichgewichts ist bei organischen Substanzen sehr gewöhnlich. Man hat sie z. B. sehr oft beobachtet bei Versuchen zur Trennung der *l*- und *d*-drehenden Säuren durch Krystallisation ihrer Alkaloidsalze.

c) Einfluß der Krystallgröße. Im Vorigen ist von der Löslichkeit als von einer bei bestimmter Temperatur konstanten Größe die Rede gewesen. In der letzten Zeit ist aber, besonders von Ostwald, die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß die Löslichkeit auch noch vom Verteilungszustande der festen Phase abhängig ist.

Wie wir bereits früher bemerkten (Erstes Heft, S. 14), sind die Gesetze der Phasenlehre nur streng gültig für größere Massen, und sind bei kleineren Massen Einschränkungen unterworfen.

¹⁾ Ann. chim. phys. 11, 296 (1819) — ²⁾ Ibid. [4] 26, 539 (1872)

So steht es auch hier. Zur Bildung einer bestimmten Oberfläche gehört ein Aufwand von Energie, der für die Flächeneinheit durch die Kapillarkonstante gemessen wird. Ein fein verteilter fester Körper hat also mehr Oberflächenenergie, wie ein grobkörniger, und hat daher auch eine grössere Löslichkeit¹⁾, ebenso wie ein Flüssigkeitstropfen desto grösseren Dampfdruck hat, je kleiner sein Durchmesser ist. Ebenso wie die gemessenen Dampfdrucke sich auf ebene Grenzflächen beziehen, sollte also eigentlich die normale Löslichkeit sich auch auf eine ebene Begrenzungsfläche zwischen fester und flüssiger Phase beziehen müssen. Dieser Betrag hatte dann bei anderer Gestalt der festen Phase eine Korrektur zu erfahren, welche um so bedeutender ist, je stärker die Oberfläche gekrümmt, also je feiner die feste Phase gekörnt ist.

Die Unterschiede erwiesen sich viel grösser, als man früher allgemein gedacht hatte. So fand Ostwald (l. c.) Unterschiede von 1 bis 7 Proz. an Lösungen von PbCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ u. s. w., letzteres an HgO , und schloß daraus, daß der Unterschied zwischen gelbem und rotem HgO nicht in einer Dimorphie²⁾, sondern nur im Verteilungszustande besteht, weil er durch Feinreiben des roten zu derselben Farbe und Löslichkeit kam als beim gelben. Hulett³⁾ fand bei HgO noch stärkere Unterschiede, und ebenso bei $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und BaSO_4 .

Aus diesen Ergebnissen folgert man, daß in einem Gemisch fein- und grobkörniger Substanz inmitten einer Lösung, die sich selbst überlassen wird, schliesslich die feinkörnigen Teilchen aufgezehrt werden und die grobkörnigen anwachsen⁴⁾. Hierauf be-

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 495 (1900) und Schick, *ibid.* 42, 172 (1902). — ²⁾ Schoch, Amer. Chem. Journ. 29, 319 (1903) führt jedoch wieder Beweise für Dimorphie an. — ³⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie 37, 385 (1901). — ⁴⁾ Merkwürdigerweise zeigen auch viele Metalle, bisweilen bei niedriger, besonders aber bei höherer Temperatur eine sogenannte Rekrystallisation, wobei ihr Gefüge auch grobkörniger wird. Ewing (Proc. Roy. Soc. 67, 112) hat jüngst versucht, dafür eine Erklärung zu geben durch die Annahme, daß diese Umwandlung durch kleine Beimischungen vermittelt wird, die als Eutektikum anwesend waren. Bei gewöhnlicher Temperatur sind aber dergleichen Eutektika doch meistens fest, so daß man nicht umhin kann, die Möglichkeit der Rekrystallisation

ruht auch die in der quantitativen Analyse benutzte Methode, die Niederschläge einige Zeit zu erwärmen, damit sie grobkörniger und weniger löslich werden.

Neben der Löslichkeit ist bei feinverteilten Stoffen auch die Lösungsgeschwindigkeit am größten, weshalb man für die Löslichkeitsversuche früher allgemein den Stoff zerkleinerte. Es erhellt jetzt, daß man damit nicht so weit gehen darf, daß die genannte Vermehrung der Löslichkeit bemerkbar wird. Es scheint, daß die Grenze etwa bei einer Korngröße von Zehnteln eines Millimeters liegt.

Ebenso fand Richards¹⁾ an einigen Salzen die Krystallisationsgeschwindigkeit für kleine Krystalle, also in den ersten Momenten nach ihrem Entstehen, am größten, und Koster und Stork²⁾ die Reaktionsgeschwindigkeit von gelbem HgO mit Oxalsäurelösung viel größer als von rotem.

d) Einfluss der Krystallflächen. Ebenso wie die Korngröße der festen Phase, üben auch die Unterschiede der Flächen eines Krystalles Einfluss auf die Löslichkeit aus. Curie³⁾ und später Schenck⁴⁾ haben hervorgehoben, daß die Energie in verschiedenen Flächen verschieden sein muß, und Ostwald⁵⁾ hat daraus zuerst geschlossen, daß deshalb auch die verschiedenen Flächen verschiedene Löslichkeit zeigen müssen. Dafür hatten bereits Weber⁶⁾ und Gernez⁷⁾ Belege gefunden, und diese Thatsache erklärt auch die Ausheilung verletzter Krystalle, denn gegenüber diesen künstlichen Bruchflächen wäre eine Lösung übersättigt, die gegenüber den gewöhnlichen Flächen gesättigt ist. Weiter stimmt hiermit, daß auch die Wachstumsgeschwindigkeit

auch den festen Teilen zuzuschreiben. Ofters wird diese Erscheinung noch mit der Umwandlung in eine andere Modifikation verwirrt. Sehr schon ist die Erscheinung bei Ag, Au-Legierungen beobachtet worden [Proc. Roy Soc 71, 161 (1902)]

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 26, 61 (1901) — ²⁾ Rec. Tr. Chim. Pays-Bas 20, 394 (1901). Genauere Untersuchung verdiente auch der Einfluss der Korngröße des HgO auf die Bildung von Cl₂O, da es jetzt noch den Schein hat, als ob hier ein spezifischer Unterschied vorliegt — ³⁾ Bull. Soc. Miner. 8, 195 (1885) — ⁴⁾ Centralbl. Miner. 314 (1900) — ⁵⁾ Lehrb. allgem. Chem. 1, 940, 2, 749 — ⁶⁾ Arch. sc. phys. et nat. [3] 12, 515 — ⁷⁾ Compt. rend. 80, 1007 (1875)

verschiedener normaler Flächen sehr verschieden ist, nach Wulff und Viola¹⁾. Die Untersuchungen auf diesem Gebiete müssen aber weiter fortgesetzt werden, bevor sie eine gute Übersicht gestatten.

3. Dilatometrische Methode.

Dieselbe Methode, welche im ersten Heft, S. 116 für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen fester Körper beschrieben ist, kann auch hier zur Bestimmung des ersten und zweiten Erstarrungs- oder Schmelzpunktes einer bestimmten Mischung angewandt werden. Durch Untersuchung einer genügend großen Anzahl Mischungen ließe sich daraus die Fig. 78 zusammenstellen. Die Methode schließt sich also genau an die thermische an. Die Vor- und Nachteile derselben, in Vergleich mit der thermischen, sind bereits früher besprochen. Für die Systeme zweier Komponenten kommt dazu noch der Nachteil, daß man im Dilatometer meistens nicht rühren kann, also speziell bei der Bestimmung der Punkte der Schmelzkurven Verzögerungen auftreten können, die man jedoch durch Verlängerung der Zeit, während der das Dilatometer bei jeder Temperatur verbleibt, korrigieren kann. Bis jetzt sind nur wenige Versuche, meist an Metallen, mittels dieser Methode angestellt, so von E. Wiedemann²⁾, welcher, wegen mangelnder Einsicht in die Bedeutung der Erstarrungsfigur 78, die Resultate noch nicht recht verwerten konnte. Wie wir später sehen werden, findet diese Methode ausgedehnte Anwendung für die Erkenntnis der Schmelzungen und Umwandlungen von Mischkrystallen.

Ssobolewa³⁾ hat dieselbe jüngst in sehr vernünftiger Weise benutzt, um aus den Volumänderungen im Schmelztrajekt eines verunreinigten Stoffes dessen genauen Schmelzpunkt zu extrapolieren

4 Methoden zur Bestimmung der Natur der festen Phasen

Die Methoden 1 bis 3 genügen bei richtiger Ausführung wohl fast immer, um die Erstarrungsfigur 78 zu bestimmen. Nach

¹⁾ Zeitschr. f. Krystall. 34, 449 (1901), 36, 558 (1902) — ²⁾ Wied. Ann. 3, 237 (1878) und 20, 228 (1883) — ³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 75 (1902)

der gegebenen Ableitung galt sie für den Fall, daß aus den geschmolzenen Mischungen sich nur die Komponenten *A* oder *B* als feste Phasen ausschieden. Wäre dieser Satz umkehrbar, so konnte man also aus der Erstarrungsfigur schließen, daß die reinen Komponenten die beiden festen Phasen wären. Wir werden aber später sehen, daß auch für den Fall, wo die beiden Komponenten sich im festen Zustande bis zu einer gewissen Grenze lösen, die Erstarrungsfigur aus zwei Kurven bestehen kann. Der einzige Unterschied ist dann, daß die horizontale Linie *FEG* sich nicht bis zu den Achsen ausdehnt, so daß die äußersten Mischungen als Enderstarrungspunkt nicht die eutektische, sondern eine höhere Temperatur aufweisen. Weil aber jedenfalls diese Temperatur nach den Methoden 1 und 3 in solchen Mischungen am schwierigsten zu bestimmen ist (siehe S. 170), so kann sehr leicht Unsicherheit darüber bestehen bleiben, ob die festen Phasen einander zu einem kleinen Betrag lösen oder ganz frei voneinander erstarren. Ebenso kann eine Unsicherheit bestehen, ob eine Komponente oder eine Verbindung sich ausscheidet, wenn die Schmelzkurve wegen zu hoher Temperaturen nicht bis zu der Achse fortgesetzt werden kann. In allen solchen Fällen muß entweder die Natur der festen Phasen während ihrer Ausscheidung oder nach der totalen Erstarrung festgestellt werden.

a) Isolierung aus der Lösung. Die altbekannte Methode ist diejenige, wobei man die Lösung nur teilweise erstarren läßt, die Krystalle von der Mutterlauge trennt und durch Analyse ihre Zusammensetzung bestimmt. Sie wurde oft mit Erfolg bei den Salzen und Wasser benutzt, wo die letzten Spuren von Lösungsmittel überdies sich leicht durch Verdampfen entfernen ließen

Bei höheren Temperaturen, zumal bei Mischungen wo die eutektische Temperatur über derjenigen der Luft liegt, werden die Schwierigkeiten sehr groß. Man hat dann die Mutterlauge bei konstanter Temperatur so viel wie möglich abzusaugen¹⁾ und

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 432 (1899)

eventuell eine Korrektion für den hinterbleibenden Rest derselben durch Hinzufügung einer kleinen Menge eines dritten Stoffes, der gut analysierbar ist, anzubringen (van Bijlertscher Kunstgriff).

Bei Legierungen ist noch besser die Mutterlauge durch Zentrifugieren abzutrennen. Ein Apparat, um das bei höheren Temperaturen zu thun, ist von van Eyk¹⁾ angegeben. Kompakte Krystalle können bisweilen rein erhalten werden, bei fernerem muß immer die Menge der hinterbliebenen Mutterlauge mittels eines dritten Stoffes bestimmt werden, da dieselbe sehr leicht unterschätzt wird und oft unter gleichbleibenden Umständen derart konstant ist, daß die Analyse der festen Krystalle eine trügerische Gleichmäßigkeit zeigt.

b) Mikrographische Methode. Dieselbe hat sich in wenigen Jahren zu einer der bedeutendsten Methoden entwickelt, um in den erstarrten Mischungen die Natur der festen Phasen festzustellen. Bisher ist sie nur für die Untersuchung der Metalllegierungen ausgearbeitet, doch steht nichts im Wege, sie auch auf andere Mischungen anzuwenden. Die Methode wurde zuerst von Sorby für Eisen und Stahl eingeführt und später von Austen, Arnold, Stead in England, Martens und Heyn in Deutschland, Sauveur in Amerika, Osmond, Le Chatelier, Charpy in Frankreich, Behrens in Holland und anderen vervollkommenet. Im allgemeinen besteht sie in drei Operationen: Darstellung eines polierten ebenen Schliffes, Atzung desselben durch chemische Agentien, die verschieden auf die Gefügebestandteile wirken, und mikroskopische Betrachtung. Es ist hier nicht der Ort, auf die vielen Besonderheiten dieser Operationen einzugehen, die je nach dem Charakter der Gefügebestandteile bis ins Unendliche zu variieren sind; es sei hier nur auf die bedeutendste Literatur hingewiesen²⁾.

¹⁾ Kon Akad Wet Amsterdam 10, 859 (1902). — ²⁾ Osmond, Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone Bullet soc. encour pour l'ind (1895)

Idem, Die Metallographie als Untersuchungsmethode Baumaterialienkunde, II Jahrg, Heft 4

Wenn es gelingt, die Gefügebestandteile deutlich zum Vorschein zu bringen, so kann man durch die Zu- und Abnahme derselben in Mischungen wechselnder Konzentration sich ein Urteil über deren Zusammensetzung bilden. So sollte, wie wir bereits früher bemerkten (S. 162), wenn x die Zusammensetzung des Eutektikums eines binären Systems darstellt, woraus sich nur die reinen Komponenten A und B ausscheiden, in den Mischungen mit $0 - x$ Proz. B die Krystalle von A von 100 Proz. bis Null abnehmen, das Eutektikum von 0 bis 100 Proz. zunehmen; in den Mischungen von x bis 100 Proz. B das Eutektikum von 100 Proz. bis 0 abnehmen und die Krystalle von B von 0 bis 100 Proz. zunehmen.

Haben die Komponenten dagegen die Fähigkeit, einander im festen Zustande bis zu einer gewissen Grenze zu lösen, so erscheint das Eutektikum nur, wenn diese Grenze überschritten ist, indem zuvor das zweite Metall in den Krystallen des ersten gleichmässig verteilt anwesend ist.

So konnte Osmond nachweisen, dass in den Kupfersilberlegierungen thatsächlich das Kupfer etwa 1 Proz. Silber gelöst enthält und umgekehrt, weil nur oberhalb dieses Gehaltes das Eutektikum zu beobachten ist.

Ebenso hat die mikrographische Methode zu der Erkenntnis der Existenz vieler Metallverbindungen geführt, so des Eisenkarbids (Fe_3C) im Stahl und der Verbindungen von Kupfer und Zinn. Wenn die Eigenschaften der verschiedenen Strukturbestandteile genügend verschieden sind, kann es unter Umständen sogar gelingen, einzelne durch chemische Agentien von den

Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen Leipzig 1894

Eine Sammlung sehr wichtiger Beiträge von Osmond, Austen, Le Chatelier und Chaupy findet sich im Sammelwerke Contribution à l'étude des alliages, ausgegeben durch die „Commission pour l'étude des alliages“ aus der Société d'encouragement pour l'industrie nationale. Paris, Chamerot et Renouard. 1901

Viele Beiträge finden sich weiter in der Zeitschrift „The Metallographist“ von Albert Sauveur, Boston, und ein Überblick über den gegenwertigen Stand der Metallographie von Heyn in Zeitschr. Ver. deutsch. Ingen. 34 (1900)

übrigen zu isolieren und nachher durch Analyse ihre Zusammensetzung zu bestimmen.

Da aber sehr oft die Bestandteile nicht in deutlichen Krystallen, sondern nur in Krystalliten auftreten, giebt es viele Legierungen, worin die Gefugebestandteile sich nicht so deutlich voneinander unterscheiden, daß die mikrographische Methode allein im Stande ist, genügende Sicherheit zu schaffen. Zeugnis darüber geben die bisweilen stark auseinander gehenden Ansichten der Beobachter. Meistens wird es daher nötig sein, mehrere unabhängige Methoden anzuwenden, und es hat sich in den letzten Jahren die Überzeugung verbreitet, daß speciell eine Kombination der Ergebnisse der Erstarrungskurven, der Mikrographie und der Bestimmung der elektromotorischen Kraft sehr geeignet ist, ein Urteil über die Konstitution der Legierungen zu gewinnen.

c) Leitungsvermögen. Eine dritte Methode, die geeignet ist, über die Natur der festen Phasen Aufschluß zu geben, ist die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Dieselbe ist natürlich nur auf Leiter anwendbar und wird also fast nur bei Metalllegierungen benutzt.

Es sind speciell die älteren umfangreichen Bestimmungen Matthiessen¹⁾, die hierfür zu verwerten sind. Die Schlüssen, welche dieser Autor selbst daraus für die Natur der festen Phasen gezogen hat, sind jedoch meistens nicht einwandfrei, weil sie aus einer Zeit datieren, da die Ansichten über die möglichen Erstarrungstypen und die Untersuchungen darüber an Metallgemischen zu unvollkommen waren.

Le Chatelier²⁾ hat daher in neuerer Zeit die Frage diskutiert, welche Gestalt die Kurven für das Leitungsvermögen als Funktion der Konzentration der Legierung haben müssen für den Fall, daß nur die reinen Komponenten nebeneinander koexistieren, oder auch chemische Verbindungen oder Mischkrystalle auftreten, und dafür sowohl Beispiele aus den Versuchen von Matthiessen als aus eigenen beigebracht. Es giebt jedoch mehrere Umstände, wodurch die Genauigkeit der Schlusfolgerungen sehr

¹⁾ Pogg. Ann. 110, 190 (1860) — ²⁾ Revue Général. d. Sciences, 30 Juni 1895 oder Contrib. Étude Allhages 1901, S. 441

beeinträchtigt wird. Ich beschränke mich hier auf die Besprechung des Falles, wo nur die reinen Komponenten als feste Phasen auftreten.

In diesem Falle besteht also jede erstarrte Legierung zweier Metalle nur aus einem Konglomerat dieser beiden. Chatelier meint, daß dann das Leitungsvermögen (λ) als Funktion der Volumzusammensetzung dargestellt, eine Gerade sein soll, welche die Punkte der Leitfähigkeit der Komponenten verbindet. Diese Meinung wäre jedoch nur richtig, wenn die Lage der Teilchen der beiden Metalle im Stabe, dessen Leitungsvermögen gemessen wird, derart wäre, daß der Stab als eine Zusammenfügung zweier Stäbe der beiden Metalle von derselben Länge betrachtet werden könnte. Wäre die Anordnung dagegen so, daß der Stab als eine Zusammenfügung zweier Stäbe von gleichem Querschnitt betrachtet werden könnte, so würde nicht das Leitungsvermögen, sondern der Widerstand (r) nach der Mischungsregel aus der Volumzusammensetzung berechnet werden müssen.

In Wirklichkeit tritt weder der eine noch der andere Fall ein, sondern es liegen die festen Teilchen der zwei Metalle auf allerlei Weise durcheinander, so daß im allgemeinen weder λ noch r als eine lineare Funktion der Volumzusammensetzung sich herausstellen wird.

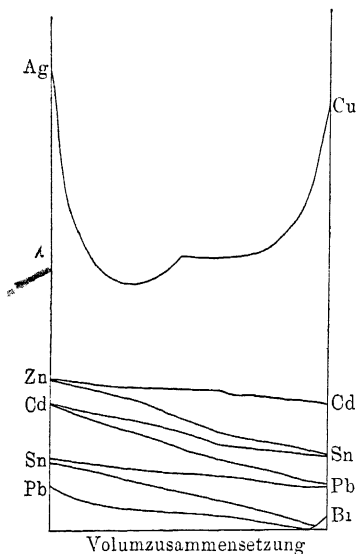
Die Linien, welche Le Chatelier nach Matthiessen als Beispiele anführt, sind die, welche zu den binären Mischungen gehören, worin Zn, Cd, Sn, Pb auftreten (mit Ausnahme der Kombination Zn-Pb, weil diese zwei flüssige Schichten bildet). Dieselben erstarren nun nach den späteren Untersuchungen alle zu Konglomeraten der zwei Metalle. Dennoch bilden die λ -Werte (siehe Fig. 84 a. f. S.) keine Geraden, sondern Kurven, welche überdies mehrere Unregelmäßigkeiten zeigen.

Letztere sind auch nicht schwer zu deuten. Bereits einheitliche Metalle können bedeutende Unterschiede in der Leitfähigkeit aufweisen, je nachdem durch Kompression, Dehnung, Torsion, Harten, Ausgluhen, Ablöschen und andere Wirkungen Strukturänderungen verursacht werden.

Bei den Legierungen zweier Metalle treten dazu noch Struktur-

verschiedenheiten durch Unterschiede in der Ablagerung der zwei Bestandteile, welche vornehmlich von der Art der Abkühlung abhängen und mit der Konzentration wechseln. Es ist daher nicht

Fig. 84



ausgeschlossen, daß es λ -Kurven erstarrter Konglomerate giebt, die noch stärkere Krümmung aufweisen können als die obigen Kurven. Dadurch würde aber die Form erreicht werden, welche an mehreren Mischungen beobachtet ist, die eine kontinuierliche Reihe isomorpher Mischkrystalle bilden

Andererseits wäre es nicht unmöglich, daß sich bei Konglomeraten der zwei Metalle die λ -Werte nicht als eine, sondern als zwei Kurven oder Linien herausstellten, weil die festen Gemische, was ihre Struktur anbelangt, eigentlich in zwei Reihen auseinander fallen. Komponente

$A + \text{Eutektikum}$, und Komponente $B + \text{Eutektikum}$.

So haben z. B. die Systeme aus Sn oder Pb mit Bi, welche zu Konglomeraten erstarren, nach Matthiessen zwei Kurven ergeben (Fig. 84). Weil aber die Minima viel mehr an der Seite des Bi liegen als mit der Zusammensetzung des Eutektikums übereinstimmt (§. 4, IV., 1), können diese Kurven nicht die genannte Bedeutung haben, und ich glaube vielmehr, sie deuten an, daß das Wismut sich zu etwa 1 Proz. mit Sn oder Pb als Mischkrystalle abscheidet. Bei den Mischungen aus Ag + Cu (Fig. 84) ist die Unregelmäßigkeit der Kurve so groß, daß man diese unmöglich mit der Erstarrung als Konglomerat (siehe S. 164 und 185) in Übereinstimmung bringen kann, auch wenn man dabei annimmt, daß an beiden Seiten bis zu 1 Proz Mischkrystalle auftreten.

Ich komme also zu dem Schluß, daß die existierenden Versuche

über das Leitungsvermögen binärer Legierungen nur in sehr beschränkter Weise auf die Frage nach der Natur der festen Phasen Aufschluss geben können. Wiederholung der meisten Versuche wäre nötig an Stäben, die unter verschiedenen Umständen erstarrt sind, um sich über die Größenordnung der Abweichungen zu orientieren, welche eventuelle Strukturunterschiede in den Werten für λ veranlassen können, bevor man diese als sicheren Führer verwenden konnte.

Außer für die Bestimmung der Natur der festen Phasen wäre die Bestimmung von λ auch für die Bestimmung des ersten und des zweiten Schmelzpunktes zu benutzen. Es liegt hierfür ein Beleg vor in den Untersuchungen von C. L. Weber¹⁾ über die Widerstandsänderungen der Legierungen von Sn + Pb und Sn + Bi und einiger Amalgame beim Schmelzen. Die Resultate stimmen im allgemeinen mit dem Gang der Änderung, welche man aus der Kenntnis der Lage der Erstarrungskurven vorausagen kann, bieten aber doch aus oben genannten Ursachen viel weniger Sicherheit als die thermische Bestimmung dieser Kurven. Bei teilweiser Schmelzung kommen starke Unregelmäßigkeiten²⁾ zum Vorschein, welche durch Gleichgewichtsverzögerung und geänderte Lage der festen Teile zu erklären sind.

d) Elektromotorische Kraft. Auch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft ist für die Untersuchung der Metalllegierungen in Anwendung gekommen. Laurie³⁾ hat diese Methode zuerst auf eine große Zahl binärer Legierungen angewandt. Er konstruierte Elemente aus dem edleren Metalle einerseits und mehreren Legierungen desselben mit dem unedleren andererseits. Da er jedoch die Metalle mehrmals in Lösungen tauchte, die das Salz des entsprechenden Metalles nicht enthielten, so ist die beobachtete E. K. abhängig von der unbekannten Menge Metallionen, welche unter den vorhandenen Umständen von der Elektrode aufgelöst wurden, und daher verlieren seine Beobachtungen

¹⁾ Wied. Ann. 23, 447 (1884), 31, 243 (1887) und 34, 576 (1888).
— ²⁾ Siehe auch Willows, Phil. Mag. [5] 48, 433 (1899). — ³⁾ Journ. Chem. Soc. 65, 1031 (1894).

viel von ihrem Werte¹⁾. Außerdem hat er die Resultate ausschliesslich in dem Sinne des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins bestimmter chemischer Verbindungen gedeutet und gar nicht auf die Existenz von Mischkrystallen Rücksicht genommen.

Herschkowitsch²⁾ hat diesen Fehler teilweise umgangen, indem er stets die beiden Elektroden mit einem Elektrolyt umgab, der aus einer (meist normalen) Salzlösung des unedleren Metalles bestand. Er maß die E. K. desselben gegen Legierungen mit einem edleren, z. B. Zink gegen Legierungen desselben mit Zinn in normaler Zinksulfatlosung.

Hiernach enthielt ursprünglich die Lösung neben der Legierung keine Metallionen des zweiten Metalles, und es konnte also noch immer der Potentialsprung an dieser Elektrode nicht gut definiert sein, da Nernst³⁾ zur selben Zeit hervorhob, daß ein Gemisch zweier Metalle immer nur mit einem Elektrolyt, der diese beiden enthält, in Gleichgewicht stehen kann. Ogg⁴⁾ bewies an den Legierungen von Hg + Ag, daß derartige Gleichgewichte ziemlich rasch zu Stande kommen können, zumal da der Gehalt der Lösung an Ionen des edleren Metalles meistens äußerst gering ist. Nimmt man an, daß dies auch in den Versuchen von Herschkowitsch der Fall gewesen ist, indem z. B. von der Zn, Sn-Legierung eine geringe Quantität Sn in Lösung gegangen und die äquivalente Menge Zn ausgefällt ist, dann sind die Versuche brauchbar, um Schlussfolgerungen für die Natur der Legierungen daraus abzuleiten.

Um nun schließen zu können, ob ein erstarrtes Gemisch ein Konglomerat der zwei reinen Metalle ist, müssen wir den Unterschied dieses Falles mit dem nachstliegenden ins Auge fassen, d. h. mit demjenigen, wo beiderseits eine geringe Mischung im festen Zustande stattfindet (wie bei Ag und Cu mikrographisch erwiesen wurde). Denn die chemischen Verbindungen — welche wir später in dieser Hinsicht betrachten — zeigen immer sehr ausgesprochene Potentialunterschiede mit ihren Komponenten.

¹⁾ Dies wurde von Ostwald bemerkt Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 750 (1895) — ²⁾ Ibid. 27, 123 (1898) — ³⁾ Ibid. 22, 539 (1897) — ⁴⁾ Ibid. 27, 285 (1898).

Die Weise nun, wie sich Konglomerate reiner Metalle von denjenigen fester Lösungen elektromotorisch unterscheiden, ist erst jüngst von Reinders¹⁾ theoretisch abgeleitet.

Sei in Fig. 85 AM_1 das Potential des Metalles M_1 gegen die Normallosung seines Salzes $M_1 S$; BM_2 das Potential des Metalles M_2 gegen die Normallosung seines Salzes $M_2 S$.

Nehmen wir jetzt einen gemischten Elektrolyt mit konstantem Wert der Totalkonzentration der Metallionen, und stellen seinen

Fig. 85.

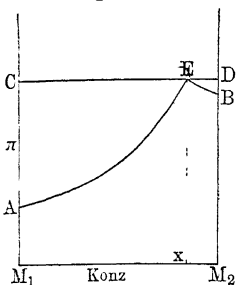


Fig 86

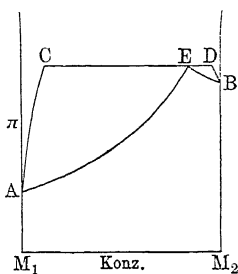
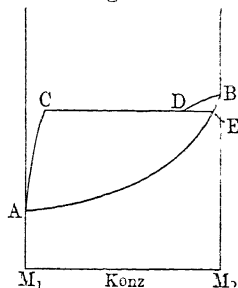


Fig. 87.



Gehalt an M_1 oder M_2 durch die Abscissenwerte dar, so wird sich das Potential von M_1 mit Zunahme des Gehaltes des Elektrolyts an M_2 erhöhen, und die Kurve AE giebt die π -Werte als Funktion der Zusammensetzung des Elektrolyts an. Wäre die Lösung verdünnt genug, so daß der osmotische Druck der Ionen M_1 und M_2 proportional dem Gehalt der Lösung an beiden Metallen wäre, so wäre die Kurve AE nach der Formel von Nernst

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} \quad (1)$$

zu berechnen, worin P_1 die Lösungstension von M_1 und p_1 der osmotische Druck seiner Ionen im Elektrolyt.

Nimmt der Gehalt der Lösung an M_2 zu, so nimmt M_1 und somit p_1 ab, und es wächst π_1 . Die Kurve verläuft asymptotisch zur Achse $M_2 D$ ²⁾.

¹⁾ Zeitschr f physik Chem 42, 225 (1902) — ²⁾ Eine genaue Berechnung dieser Kurve ist jedoch nur auf thermodynamischem Wege möglich, und vor kurzem von van Laar gegeben. Versl K Akad Wet Amsterdam Febr 1903

Ebenso wurde BE die π -Werte für das zweite Metall darstellen, wenn der Gehalt an M_1 in der Lösung wächst. E ist das gemeinschaftliche Potential der zwei Metalle in dem einzigen Elektrolyt der Konzentration x , mit der beide in Gleichgewicht stehen können.

Da dies unabhängig ist von der relativen Menge der festen Metalle, so wird die Horizontallinie CE die π -Werte aller Mischungen derselben angeben, wenn diese nur aus Konglomeraten der reinen Metalle bestehen.

Da die π -Werte für das Metall M_1 je nach der Zusammensetzung des Elektrolyts die Werte A bis C , und diejenige für M_2 die Werte B bis D durchlaufen können, so bilden die drei Geraden AC , CD , DB zusammen die Darstellung der π -Werte als Funktion der Zusammensetzung des Metallgemisches, ebenso wie die Kurven AE und EB die π -Werte als Funktion der Zusammensetzung des Elektrolyts darstellen.

Gilt die Formel (1) für beide Kurven, und sind beide Metalle gleichwertig ($n_1 = n_2$), so ist für den Punkt E :

$$\pi_1 = \pi_2$$

und daraus

$$\frac{P_1}{p_1} = \frac{P_2}{p_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

$\frac{p_1}{p_2}$, also auch die Konzentration der Kationen M_1 und M_2 , verhält sich wie die Lösungsdrucke der zwei Metalle. Da nun (mit einigen wenigen Ausnahmen) die Lösungsdrucke zweier Metalle einen sehr starken Unterschied zeigen, ist auch die Konzentration an M_1 -Kationen äußerst gering, also E sehr nahe an der M_2 -Achse. Dadurch liegt E und die Linie CD stets etwas höher als der Punkt B , aber doch nur sehr wenig.

Sind dagegen beide Metalle im festen Zustande zu einem kleinen Betrage ineinander löslich, so liegen die Endpunkte der Horizontallinie CD mehr oder weniger von den Achsen entfernt und man bekommt statt der Achsenteile AC und BD zwei Kurven AC und BD (Fig. 86 und 87 a. v. S.) für die π -Werte zweier Reihen Mischkristalle, welche auftreten, bevor das zweite Metall als zweite feste Phase auftritt

Die Potentialwerte für die ganze Reihe der Legierungen werden also jetzt dargestellt durch die Kurve AC , die Linie CD und die Kurve DB . Letztere kann noch entweder nach unten oder nach oben laufen, was damit zusammenhängt, ob der Gehalt des unedlen Metalles (M_2) im Elektrolyt kleiner oder größer ist als in den Mischkrystallen.

Herschkowitsch hat drei Beispiele gefunden, wobei die Horizontallinie CD etwas höher liegt als B^1), nämlich in den Legierungen: Bi—Cd, Sn—Cd, Pb—Cd, worin Cd das unedle Metall M_2 darstellt. Ob dieselben an der Cd-Seite Fig. 85 oder 86 entsprechen, ist unsicher, weil die Versuche nicht bis zu reinem Cd fortgesetzt sind, um eventuell die kleine Kurve DB aufzufinden. Jedenfalls muß sie sehr klein sein, weil die π -Differenz von D zu B nur einige Zehntel-Millivolt beträgt.

An der Seite der edleren Metalle läuft die Horizontallinie bei B_1 bis so nahe an die Axe, daß das System Bi—Cd wohl der Fig. 85 entspricht.

Dagegen findet sich bei Sn und Pb eine Kurve CA , die von etwa 3 und 4 At.-Proz. Cd bis 0 Proz. abfällt. Hier ist also deutlich eine Löslichkeit des Cd in den beiden Metallen.

Die Legierungen Sn—Zn und Bi—Zn, worin Zn das unedle Metall ist, zeigen das Bild der Fig. 87, wo also das Potential der zwei Metalle ein wenig niedriger liegt als dasjenige des unedlen. Die Mischbarkeit von Zn betrug in Sn 3,5, in Bi 6 Proz., diejenige von Sn und Bi in Zn 6 und 3 Proz.

Ebenso hat Shepherd²⁾ die Fig. 87 gefunden bei Bi—Sn, wiewohl beiderseits die Beimischung nicht konstatiert werden konnte, und bei Bi—Pb, wo sie an beiden Seiten etwa 10 Proz. betrug.

Von den genannten Systemen waren Sn—Cd, Pb—Cd und Sn—Zn auch auf ihr Leitungsvermögen untersucht (Fig. 84). Dort war jedoch keine Andeutung für die Existenz einer kleinen Reihe Mischkrystalle gefunden, bei Bi—Sn und Bi—Pb nur an der Seite des Bi. Es erhellt daraus, einen wie großen Vorzug die

¹⁾ Die Ursache wird von ihm aber in Verzögerungen gesucht —

²⁾ Journ. of Phys. Chem. 7, 15, 1903.

Bestimmung der E. K. als Methode, um geringe Beimischungen zu konstatieren, verdient.

Dafs die Methode unter Umständen jedoch auch im Stich lassen kann, beweisen die Versuche von Herschkowitsch an Cu—Ag, welche ebensowenig wie diejenige über das Leitungsvermögen (S. 188) mit der Erstarrungsfigur in Übereinstimmung sind.

Als allgemeines Resultat aus allen Versuchen an Metallen kann wohl hervorgehoben werden, dafs es äufserst selten scheint, dafs nicht eine kleine gegenseitige Lösung im festen Zustande stattfindet, also selten die Gemische zu einem Konglomerat der reinen Komponenten erstarren.

Zum Schluß sei noch bemerkt, dafs die Bestimmung der E. K. der ganzen Serie Legierungen zweier Metalle bei Temperaturen, wo diese teilweise flüssig sind, auch geeignet ist, um die Grenze der flüssigen Phase aufzufinden, da die E. K.-Werte so lange eine kontinuierliche Kurve bilden, als die Legierung eine homogene flüssige Phase bildet. Wird diese Grenze überschritten, dann bleibt die E. K. konstant, solange nicht die Lösung verschwunden ist; und durch diese zweite Grenze wird dann wieder die Zusammensetzung der festen Phase bekannt, welche bei der betreffenden Temperatur neben der flüssigen existieren kann.

Beispiele, dafs auf diese Weise die Grenze der flüssigen Legierungen gefunden wird, liegen bereits in den Versuchen von Lindeck¹⁾ über die Amalgame von Zn, Cd, Sn, Pb und Ag vor. Er selbst konnte sie jedoch nicht deuten wegen Nichtbeachtung der Phasenlehre. Ebensowenig Jaeger²⁾ seine Versuche an Cadmiumamalgamen. Erst die Untersuchung von Byl³⁾ über die Cadmiumamalgame, der zu gleicher Zeit ihren Erstarrungstypus und ihr elektromotorisches Verhalten bestimmte, hat die Sachlage aufgeklärt. Jedoch treten hier wieder nicht die reinen Komponenten, sondern Mischkrystalle als feste Phasen auf, daher besprechen wir die Resultate später. So viel geht jedoch bereits daraus hervor,

¹⁾ Wied. Ann 35, 311 (1888) — ²⁾ Ibid. 65, 356 (1898) —

³⁾ Zeitschr f. physik. Chem 41, 641 (1902)

dafs die Kenntniss der Prinzipien der Phasenlehre unbedingt nötig ist, bevor man die Wirkung galvanischer Elemente verstehen kann, worin Legierungen vorkommen.

Die Arbeit von Reinders (l. c.) giebt die erste Totalübersicht dieser Angelegenheit.

e) Bildungswärme. Eine Methode, die in der letzten Zeit für die Legierungen in Anwendung gekommen ist, ist die Bestimmung der Bildungswärme der festen Legierungen aus den festen Komponenten. Man hat dazu die Differenz der Lösungswärme der erstarrten Legierung und einer Mischung der Komponenten von namlicher Zusammensetzung, entweder in Quecksilber oder in KBr_3 -Lösung bestimmt. Genaue Resultate scheinen nicht so leicht zu erhalten zu sein, und sichere Schlüsse haben sich nur für den Fall ergeben, dafs es eine chemische Verbindung in der Legierung giebt.

f) Andere Methoden. Ausser den vorigen ausführlicher besprochenen Methoden giebt es noch eine gröfsere Anzahl, die entweder nur vereinzelt angewandt wurden, oder deren Ergebnisse weniger sicher sind, und die wir deshalb nur kurz anführen.

Erstens gehört dazu das spezifische Gewicht, dessen Bestimmung vielfach bei Metalllegierungen zur Beurteilung ihrer Konstitution benutzt wurde. Speziell Matthiessen¹⁾ und Riche²⁾ haben sich damit bemüht. Da jedoch nicht die Densität, sondern das spezifische Volum eine lineare Funktion der Zusammensetzung eines mechanischen Gemisches ist, so hat erst die jüngst von Maey³⁾ angestellte Umrechnung der älteren Versuche auf spezifische Volumina eine gute Übersicht der Resultate geschaffen.

Dabei hat sich nun leider gezeigt, wie sehr geringe Abweichungen sogar bei solchen binären Metallgemischen vorkommen, die auch aus anderen Gründen ganz sicher als Konglomerate der reinen Metalle aufzufassen sind. Zweitens hat er ebenso geringe Abweichungen konstatiert an Gemischen, die als eine kon-

¹⁾ Pogg Ann 110, 21 (1860) — ²⁾ Compt. Rend. 55, 143 — ³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 292 (1901)

tinuierliche Reihe von Mischkrystallen zu betrachten sind, so daß diese Methode wenig geeignet erscheint, um feste Lösungen von Konglomeraten der zwei Metalle zu unterscheiden. Dagegen traten viele Verbindungen durch erhebliche Volumänderung hervor.

Ebenso sind bisweilen die Ausdehnungskoeffizienten, Härte, Dehnbarkeit, thermoelektrische und magnetische Eigenschaften der Metallgemische zur Aufklärung ihrer Konstitution benutzt worden. Viele Daten und Beschreibungen der Methoden finden sich im Buche Contrib. Etude Alliages (Note S. 185).

IV. Beispiele.

Nachdem wir im vorigen eine generelle Übersicht der Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in binären Gemischen, woraus sich nur die beiden Komponenten in fester Form ausscheiden, gegeben und die allgemeinen Methoden besprochen haben, wollen wir jetzt die wichtigsten Beispiele vorführen und teilen dazu die binären Gemische in einige Hauptgruppen.

1. Elemente

a) Metalle. Wir wenden uns zuerst zu den binären Metallgemischen und erinnern daran, daß die jetzt zu betrachtenden Gleichgewichte eine homogene flüssige Phase voraussetzen, also vollkommene Mischbarkeit der beiden geschmolzenen Metalle. Wiewohl nun die Metalle eine Gruppe äußerst ähnlicher Stoffe bilden, sind sie doch nicht alle in allen Verhältnissen mischbar.

Alder Wright¹⁾ untersuchte von folgender Reihe Metalle:

Cu Ag Zn Cd Al Tl Sn Pb Sb Bi,

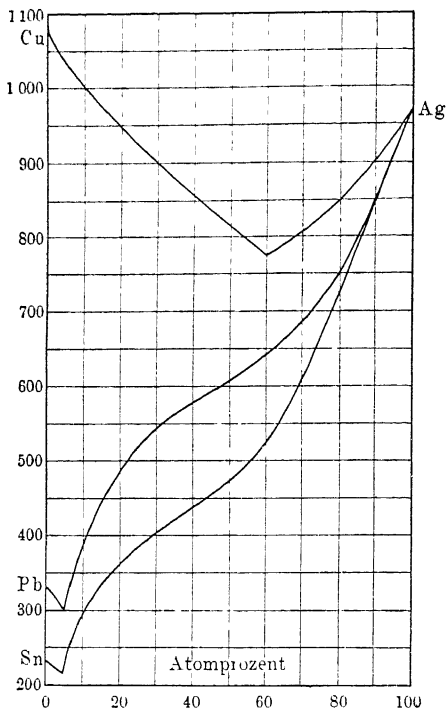
alle binären Gemische (45 in Anzahl) und fand darunter die Systeme aus Zn mit Tl, Pb, Sb, Bi, und aus Al mit Cd, Pb, Bi beschränkt mischbar. Ebenso wäre es nach Matthiessen²⁾ bei Zn + Hg, während die Erstarrungskurven der Cu—Bi- und Cu—Pb-Gemische, welche von Roberts-Austen³⁾ und Heycock

¹⁾ Journ chem Industr 1890, S 945 — ²⁾ Pogg Ann. 116, 378 —

³⁾ Second Report Alloys Research Comm 1893, p. 122 und Fourth Rep 51

den Gruppen der Tabelle von Mendelejeff, damit später, wenn auch die chemischen Verbindungen und Mischkristalle aufgeführt sind, die Übersicht des paarweisen Verhaltens der Metalle erleichtert wird. In der Tabelle sind die Schmelzpunkte der

Fig. 88



beiden Komponenten und die eutektische Temperatur und Konzentration verzeichnet, letztere ausgedruckt in Atomprozenten der schwerer schmelzbaren Komponente *B*. Daneben ist die Literatur angegeben, wo sich Daten über Erstarrungspunkte der ganzen Mischungsreihe befinden. Die erste Ziffer bezieht sich auf die Versuche, die in der Tabelle aufgenommen sind und die weiter in ihrem ganzen Umfange graphisch dargestellt sind in den Figuren 88 bis 90.

Es ist unsicher, ob zu dieser Kategorie noch die folgenden Legierungen

gehören:



deren eutektische Temperaturen und Konzentrationen resp. die folgenden sind:

$82^{\circ} - 3,5 \text{ Proz.}$, $95,4^{\circ} - 0,65 \text{ Proz.}$, $< 77,8^{\circ} - > 4,3 \text{ Proz.}$, während der Schmelzpunkt des Na $97,5^{\circ}$ ist. Bei allen diesen Bestimmungen von Heycock und Neville¹⁾ ist die Erstarrungskurve des schwer schmelzbaren Metalles nicht weiter untersucht,

¹⁾ Journ Chem Soc 55, 666 (1889) und 73, 716 (1898)

Legierungen mit zwei Erstarrungskurven und einem eutektischen Punkte.

Nr.	Gruppen	Komponenten		Eutektische	
		A	B	Temperatur	Konzentration
1	I	Ag 960°	Cu 1081°	778°	40 ^{1) 2)}
2	II	Cd 320°	Zn 418,5°	264°	26,5 ^{3) 4)}
3	IV	Sn 232°	Pb 322°	183°	23 ^{5) 6) 7) 8) 10)}
4	I und IV	Sn 232°	Ag 960°	221°	3,8 ¹⁾
5	"	Pb 328°	Ag 960°	303°	4,4 ¹⁾
6	II und III	Zn 418,5°	Al 654°	381°	11 ^{3) 4)}
7	"	Tl 301°	Cd 321°	203,5°	27,2 ⁹⁾
8	II und IV	Sn 232°	Zn 418,5°	198°	16 ^{3) 4) 10)}
9	"	Sn 232°	Cd 318°	178°	31,2 ⁵⁾
10	"	Cd 318°	Pb 322°	249°	67,3 ⁵⁾
11	II und V	Bi 268°	Cd 318°	149°	55,7 ^{5) 8)}
12	III und IV	Sn 232°	Tl 301°	170,2°	31 ⁹⁾
13	IV und V	Sn 232°	Bi 268°	135°	42 ^{5) 4) 8) 10)}
14	"	Pb 326°	Sb 632°	228°	20,5 ⁴⁾
15	"	Bi 268°	Pb 322°	125°	43,8 ^{5) 4) 9)}

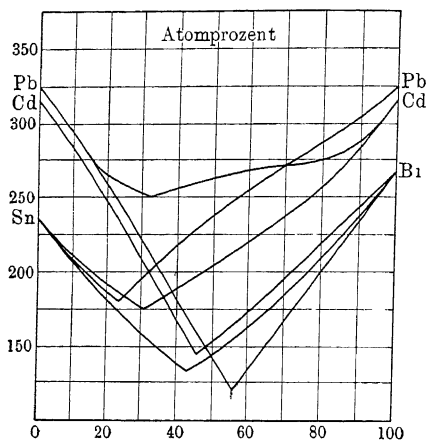
¹⁾ Heycock and Neville, Trans Roy Soc 189, 25 (1897) — ²⁾ Roberts Austen, Proc Roy Soc. 23, 481 (1874) — ³⁾ Heycock and Neville, Journ Chem Soc 71, 383 (1897). — ⁴⁾ Gautier, Bull Soc Enc. 1896 oder Contr., Etud. All 1901, 93 — ⁵⁾ Kapp, Dissert., Königsberg 1901 — ⁶⁾ Wiesen-grund, Wied Ann 52, 777 (1894). — ⁷⁾ Weld, Amer Chem Journ 13, 121 (1895) — ⁸⁾ Guthrie, l c S 178. — ⁹⁾ Kurnakow Zeitschr anorg. Chem 30, 86 (1902). — ¹⁰⁾ Rudberg, l c S 178

wodurch es unsicher geblieben ist, ob dasselbe noch Verbindungen oder Mischkrystalle bildet.

Diese Unsicherheit besteht nicht bei $\text{Bi} + \text{Cu}$, in welchem System nach Austen (l. c. S. 196) in allen Mischungen eine eutektische Temperatur auftritt, die sehr in der Nahe des Schmelzpunktes von Bi liegt. Die unregelmäßige Gestalt der Cu-Kurve läßt jedoch vermuten, daß es hier zwei flüssige Phasen giebt. Heycock und Neville neigen auch zu dieser Auffassung. Gautier (l. c.) nimmt dagegen eine Verbindung an.

Weiter sollten hierzu noch die Amalgame von Zn, Sn, Pb, Bi nach Kurnakow¹⁾ und Fay²⁾ gehören, wiewohl die genauere

Fig. 89



Untersuchung der Sn-Amalgame in meinem Laboratorium eine andere Erstarrungsfigur ergeben hat.

b) Resultate. Sehen wir jetzt, welche allgemeinen Resultate sich aus der Betrachtung der vollständig bekannten Erstarrungskurven ergeben.

Ein Blick auf die Figuren zeigt sofort, daß die Erstarrungskurven nur in einigen wenigen Fällen Gerade sind. Meistens sind sie es nur über eine kleine Strecke nahe am Schmelzpunkt des betreffenden Metalles. Speziell Heycock und Neville³⁾ haben sich bemüht, durch sehr sorgfältige Bestimmungen diese Anfänge der Erstarrungskurven soviel wie möglich genau festzulegen, und mit den theoretischen Depressionen der Schmelzpunkte, welche sich aus der Schmelzwärme berechnen

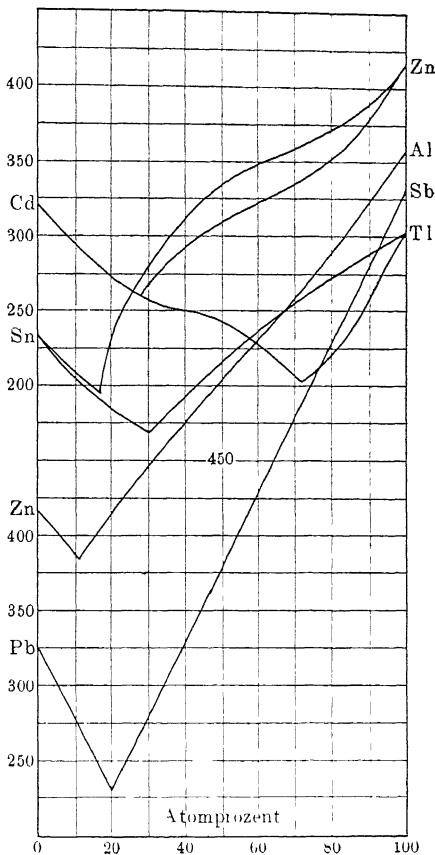
¹⁾ Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 27. September 1900 — ²⁾ Amer. Chem. Journ. 25, 230 (1901) — ³⁾ Siehe außer den bereits angeführten Abhandlungen noch Journ. Chem. Soc. 55, 666 (1889), 57, 376 (1890), 61, 911 (1892) und 65, 31 (1894)

lassen, zu vergleichen. Nachstehende Tabelle giebt die theoretischen Atomdepressionen, d. h. die Erniedrigungen für 1 At. des gelösten Metalles auf 99 At. des Lösungsmittels:

Sn 3,0	Tl 6,0
Bi 2,1	Zn 5,1
Cd 4,5	Ag 10,3
Pb 6,5	Cu 11,7.

Fig 90¹⁾

Sie kamen zum Resultat, daß die Atomdepressionen, unter der Voraussetzung berechnet, daß die gelösten Metalle einatomig sind, nie über den theoretischen Wert hinausgehen und öfters nahezu diesem gleich sind. Am besten stimmte dies bei den Lösungsmitteln Zn, Cd, Bi, Sn, auch bei Auflösung vieler anderer Metalle als derjenigen, welche in den in der Tabelle (S.199) verzeichneten Systemen vorkommen. Bei anderen Lösungsmitteln ist die Abweichung der Depression vom theoretischen Wert, sogar im Anfange, oft sehr bedeutend



Die Kurven, Fig 88 bis 90, sind so eingetragen, daß man die Übereinstimmung der Erniedrigungen für dasselbe Lösungsmittel so viel wie möglich übersieht. Die Übereinstimmung in den Kurven für dasselbe Metall geht dort selten weiter als bis

¹⁾ Die unteren Ziffern der Ordinaten gelten für die Kurven der Systeme Zn + Al und Pb + Sb

5 und 10 Atom-Prozent der Beimischung. Nur bei den Pb-Kurven mit Cd und Bi geht sie bis 15 Proz. und bei den Cd-Kurven mit Zn und Tl bis 25 Proz.

Diejenigen Kurven, welche gröfsere Ausdehnung haben, werden meistens zuerst konvex zur Abscissenachse, später konkav. Nur einige wenige sind von Anfang an konkav.

Die Abweichung von der geraden Richtung, sowie diejenige der Gerade von der theoretischen Richtung, können durch vielerlei Umstände verursacht werden. Zuerst haben wir die Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen, welche sicher oberhalb 5 Proz. anfangen und sowohl in einer Änderung der Erstarrungswärme als in einem Hervortreten der physikalischen Beeinflussung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel bestehen. Inwieweit noch etwas von der allgemeinen Gestalt der Erstarrungskurven im Gebiete der gröfseren Konzentrationen zu sagen ist, werden wir § 4, V. sehen.

In zweiter Linie müssen wir einer möglichen Association des gelösten Metalles und Zunahme derselben bei wachsender Konzentration Rechnung tragen. Sie wirkt in der Richtung einer Erhöhung der Lage der Kurve und einer Biegung nach oben.

Eine Bildung verbundener Molekeln aus beiden Metallen wird, je nach der Formel derselben, die Depression vergrößern oder verkleinern können. Schliesslich kommt noch die Möglichkeit dazu, dafs sich statt der reinen Komponenten Mischkrystalle als feste Phase ausscheiden, was wieder die Lage der Kurven erhöht [siehe sub c].

Folgt den Kurven alle in ihrem ganzen Verlaufe dem Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung, so wären die Richtungen aller Kurven vollkommen bestimmt, und es könnten auch die Konzentration und die Temperatur des eutektischen Punktes für jedes binäre System, das nur die Komponenten als feste Phasen bei der Erstarrung liefert, im voraus berechnet werden.

Die grofsen Abweichungen, die wir bereits konstatierten, machen dies vollkommen illusorisch. Vergleicht man jedoch die Legierungen eines Metalles mit einer Serie anderer, dann ergibt sich, dafs im grofsen und ganzen die eutektische Temperatur

desto niedriger und der Gehalt dieses zweiten Metalles im Eutektikum desto größer ist, je niedriger der Schmelzpunkt des zweiten Metalles. Diese Regel bestätigt sich z. B. ganz gut an den Legierungen von Sn mit Bi, Tl, Cd, Pb, Zn, Ag und von Zn mit Sn, Cd, Al. Sie ist eine einfache Folge des Umstandes, daß, je größer die Differenz der Schmelzpunkte der beiden Metalle, um so größere Ausdehnung die Kurve des Metalles mit dem höchsten Schmelzpunkt erlangen kann, bevor sie durch Begegnung der anderen Kurve ihren Endpunkt erreicht.

Liegen dabei die Schmelzpunkte der Komponenten sehr weit auseinander, so kann die Erstarrungskurve des Metalles *A* verschwindend klein werden und der eutektische Punkt fast mit seinem Schmelzpunkt zusammenfallen, das Eutektikum selbst also beinahe aus reinem Metall *A* bestehen. In solchem Falle setzt sich also aus geschmolzener Legierung bei Temperaturerniedrigung bis zum Schmelzpunkt von *A* das Metall *B* fast total ab.

Unter den Systemen, deren Erstarrungskurven in den Figuren gegeben sind, nähern sich Sn + Ag und Pb + Ag am meisten diesem Fall, weil hier bereits eine große Verschiedenheit der Schmelzpunkte der Komponenten besteht.

Noch schroffer tritt dieser Fall bei einigen Metallpaaren ein, die später besprochen werden, weil dabei vorübergehend zwei flüssige Schichten auftreten. So enthält die eutektische Legierung von Pb + Cu nach Heycock und Neville (l. c. Seite 196) nur 0,2 Atom-Proz. Cu, und die eutektische Temperatur fällt daher mit dem Schmelzpunkt des Pb fast genau zusammen. Ebenso steht es mit Bi + Cu nach Austen und mit den Seite 200 angeführten Amalgamen schwerer Metalle. Für diese ist mehrfach die ganz geringe Löslichkeit in Quecksilber bei niedriger Temperatur konstatiert¹⁾ und von Mazzotto²⁾ auch eine eutektische Temperatur gefunden, die mit dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers praktisch zusammenfällt.

Nach der S 161 gegebenen Darstellung sollten solche Legierungen für alle Konzentrationen einen Enderstarrungspunkt

¹⁾ Gouy, Journ. Phys. 4, 320 (1895). — ²⁾ Atti Inst. Venet [7] 4 (1892)

zeigen, der dem Erstarrungspunkt der leicht schmelzenden Komponente A gleich wäre. Der thermische Effekt der Erstarrung des Eutektikums wird dann in der Richtung der anderen Komponente bis Null abnehmen, und wie weit derselbe beobachtbar ist, wird wohl von der Schmelzwärme von A abhängen. Roberts-Austen konnte bei $\text{Cu} + \text{Pb}$ und $\text{Cu} + \text{Bi}$ sogar bei 4 Proz. Pb resp. 1 Proz. Bi die Lage des eutektischen Punktes noch feststellen.

Eben dadurch wird bewiesen, daß sich keine anderen festen Phasen als die beiden Komponenten ausscheiden. Dieser Beweis fehlt noch bei den genannten Amalgamen, weil die Untersuchung der Enderstarrungspunkte nicht weit genug fortgesetzt wurde. Dadurch konnte es sein, daß sich darunter noch die Existenz chemischer Verbindungen entpuppte (wie bei $\text{Sn}-\text{Hg}$ möglich ist); denn auch dann befindet sich vielfach das Eutektikum sehr in der Nähe der Komponente A .

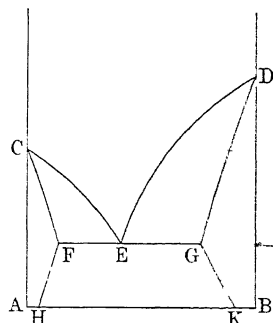
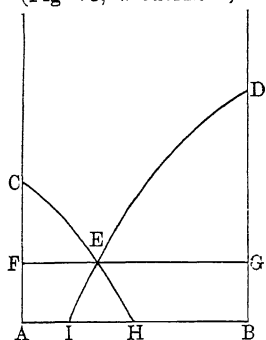
c) Unterschied von Mischkrystallen. Schwieriger noch ist die Entscheidung, ob und inwieweit Mischkrystalle statt der reinen Komponenten sich beim Erstarren bilden. Fällt der eutektische Punkt praktisch mit dem Schmelzpunkt der Komponente A zusammen, so daß eigentlich nur eine Erstarrungskurve zur Beobachtung kommt, so konnte dieselbe auch die Existenz einer kontinuierlichen Reihe Mischkrystalle zwischen A und B andeuten, wie wir später sehen werden. Die Entscheidung wäre zu treffen, wenn es gelingt, die Enderstarrungspunkte der ganzen Serie Legierungen zu bestimmen, da dieselbe in diesem Falle auch kontinuierlich sinkt vom Schmelzpunkt von B bis zu demjenigen von A . Jedoch gelingt diese Bestimmung öfters sehr schlecht, wenn Anfangs- und Enderstarrungspunkte weit auseinander liegen, und in diesem Falle muß man sich zur Untersuchung der erstarrten Legierungen wenden.

Ist die Existenz eines eutektischen Punktes durch die beiden Erstarrungskurven ganz deutlich angezeigt, so kann nur die Frage bestehen, ob die Legierungen zu einem Konglomerat von reinem A mit reinem B erstarren, oder ob beiderseits der zweite Bestandteil sich zu einem gewissen Betrage in fester Lösung befindet. In diesem Falle entsteht, statt der Erstarrungsfigur 78,

die hier nochmals angeführt wird, die Fig. 91, die wir erst später bei den Mischkrystallen diskutieren werden. Jetzt sei nur hervorgehoben, daß darin die Lagen der Punkte F und G den Maximalgehalt von B in fester Lösung in A und umgekehrt angeben und demgemäß die Reihe der Legierungen, welche als Enderstarrungspunkt die eutektische Temperatur haben, sich nicht weiter ausdehnt als von E bis F und G .

Die Bestimmung der Grenzen der Konzentration der Legierungen, bis zu welchen dieselbe noch an ihren Erstarrungskurven (Fig 78, wiederholt.)

Fig 91.



die eutektische Temperatur hervortreten lassen, würde also ein Mittel sein können zur Bestimmung der Punkte F und G , Fig. 91. Diese Methode ist in folgender Tabelle (S. 209) mit I bezeichnet. Es versteht sich jedoch, daß man auf diese Weise leicht auf einen zu großen Gehalt an dem Metall, das sich in fester Lösung befindet, schließt, weil die Temperaturkonstanz beim eutektischen Punkte an Deutlichkeit abnimmt, je mehr man sich von der Zusammensetzung des Punktes E entfernt. Daher ist bis jetzt nur an sehr wenig Legierungen die Frage nach der Existenz von Mischkrystallen im Eutektikum auf diese Weise gelöst.

Viel schärfere Resultate wurde eine dilatometrische Bestimmung der Grenzen F und G der eutektischen Linie geben können, wenn nicht die meisten eutektischen Temperaturen für diesen Zweck zu hoch gelegen waren. Diese Methode sei mit II bezeichnet. Die Bestimmung der Leitfähigkeit und der Dichte der erstarrenden oder erstarrten Legierungen hat keine sicheren Re-

sultate geben können (siehe S. 188 und 195). Dagegen sind einige der sichersten Resultate mittels der Bestimmung der elektromotorischen Kraft (Methode III) abgeleitet worden; wiewohl meistens bei sehr viel niedrigeren Temperaturen als den eutektischen. Da wir später sehen werden, daß meistens die Grenzen von Mischkrystallen wie F und G bei Temperaturerniedrigung bedeutend auseinander gehen (Kurven FH und GK , Fig. 91), so kann diese Methode zu Grenzen der Mischbarkeit führen, die viel niedriger sind als diejenigen, welche für die eutektische Temperatur gelten¹⁾.

Dasselbe gilt für die Anwendung der mikrographischen Methode (IV), welche aus einer anderen Ursache zu hohe Werte für die Beimischungen in fester Lösung geben kann, weil es nämlich hier gilt, zu beobachten, bei welchem Gehalt das Eutektikum sichtbar wird.

Die Methode der Bestimmung der Bildungswärme der festen Legierungen hat bis jetzt wenig Nutzen getragen, um zu entscheiden, ob ein Konglomerat reiner Metalle oder zweier fester Lösungen vorliegt. Erstens sind viel zu wenig Legierungen dieser Art untersucht, zweitens in viel zu geringer Anzahl von Mischungsverhältnissen. Von den in der Tabelle verzeichneten Systemen liegen nur folgende Bestimmungen vor.

Die Q -Werte geben die entwickelte Wärme in Grammkalorien bei der Bildung von 1 g-Atom der Legierung. Ihre Genauigkeit ist so klein, daß eine Unsicherheit von ein paar hundert Kalorien bestehen kann.

Stellt man die Werte graphisch dar, so zeigen sie sich für die zweite und vierte Reihe so unregelmäßig, daß daraus gar keine Schlüsse zu ziehen sind. Die beiden anderen werden in Fig. 92 dargestellt. Hatten sie²⁾ eine reelle Bedeutung, so wurde man daraus schließen können, das Pb unter Warmeentwicklung

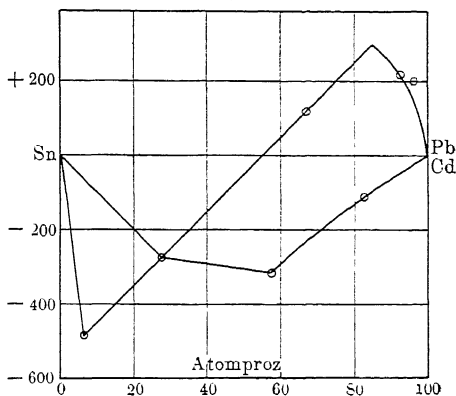
¹⁾ Daneben besteht die Möglichkeit, daß in der erstarrten Masse eine chemische Verbindung zu stande kommt — ²⁾ Man konnte noch die Frage aufwerfen, ob die äußerst feine Verteilung der beiden Metalle im Eutektikum nicht bereits eine Vergrößerung ihrer Energie mitbringe, wodurch sich die geringen negativen Bildungswärmen erklären ließen.

Sn + Pb		Sn + Zn		Sn + Cd		Zn + Al	
At.-Proz. Sn	Q	At.-Proz. Zn	Q	At.-Proz. Cd	Q	At.-Proz. Al	Q
3,5	+ 204 ¹⁾	14,1	— 677 ¹⁾	26,3	— 267 ²⁾	81,2	— 4515 ³⁾
8	+ 219	32,7	— 299 ²⁾	56,0	— 304	80	— 174
32	+ 143	62,6	— 799	82,5	— 102	75	+ 514
74	— 270	83,6	— 326			63,4	+ 963
94	— 483	90,8	— 457			50	+ 420
						40	+ 115
						33,3	— 210
						25	+ 848

bis zu etwa 12 At.-Proz. Sn, und Sn unter Wärmeabsorption etwa 6 At.-Proz. Pb in fester Lösung aufnimmt. Die mittlere Gerade

Fig. 92.

wärmen der intermediären Legierungen darstellen, weil sie Konglomerate der genannten festen Lösungen wären. Bei Sn—Cd liegen die bestimmten Punkte ungünstiger, um einen derartigen Schluss zu ziehen. Jedenfalls wurde man auf wenigstens 26 At.-Proz. Cd in Sn und auf 44 At.-Proz. Sn in Cd.



schließen müssen. Diese Werte kommen ganz und gar nicht mit den Schlussfolgerungen aus anderen Methoden überein, so daß ich dieselben in der nachfolgenden Tabelle nicht aufgenommen habe.

Die Absonderung der Krystalle von der flüssigen Phase und

¹⁾ Taylor, Phil Mag [5] 50, 43 (1900). Die Zeichen seiner Werte sind alle im Original verkehrt angegeben. — ²⁾ Herschkowitsch, Zeitschr f physik Chem 27, 160 (1898). — ³⁾ Louguine u Schukarew, Arch Sc Phys. Nat Genève [4] 13, 5 (1902). Sie meinen, daß Al_2Zn eine endotherme Verbindung sei. Die Schmelzkurve giebt dafür gar keine Andeutung.

eventuell die Korrektur für die beigemischte Mutterlauge mit Hilfe eines dritten Metalles (S. 184) gelingt wegen der Höhe der meisten Temperaturen auch nur selten mit befriedigender Genauigkeit. Etwas leichter ist die Anwendung einer indirekten Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung binärer fester Phasen, durch Hinzufügung einer dritten Komponente und Analyse mehrerer Lösungen. Diese Methode (V) kann erst bei den Systemen dreier Komponenten besprochen werden, ist aber vor kurzem auf Metallsysteme angewandt worden.

Schliesslich kommt noch die Gestalt der Erstarrungskurven in Betracht. Wie wir später sehen werden, ist die Erniedrigung des Schmelzpunktes in einer verdünnten Lösung vom Gehalte x_1 , aus welcher sich nicht das reine Lösungsmittel, sondern Mischkrystalle der Konzentration x_2 abscheiden, nicht proportional an x_1 , sondern an $x_1 - x_2$. Deshalb bewirkt die Bildung von Mischkrystallen eine kleinere Depression. Da jedoch mehrere andere Ursachen (S. 202) in derselben Richtung wirken, deutet eine zu kleine Depression höchstens die Möglichkeit der Bildung von Mischkrystallen an, läßt aber jedenfalls über die Konzentration derselben unsicher. In folgender Tabelle, worin die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Daten vereinigt sind, sind daher die aus den Schmelzkurven abgeleiteten Andeutungen (VI) nur mit + verzeichnet, wenn eine zu kleine Depression vorhanden ist.

Aus dieser Tabelle läßt sich der Schluss ziehen, daß fast immer eine geringe oder deutliche Mischung im festen Zustande stattfindet; über ihren Betrag jedoch herrscht große Unsicherheit, und die Methoden I, II, VI, die in der Nahe der eutektischen Temperatur angewandt werden, geben im allgemeinen die höchsten Werte.

d) Saigerung (Liquation). Von alten Zeiten hat man in der Metallurgie die Erscheinungen beim Erhitzen und Abkühlen der Metallgemische zu deren Trennung zu benutzen gewußt. Es gehören dazu sowohl die Trennung geschmolzener Gemische in zwei flüssige Schichten, als — was uns jetzt interessiert — die teilweise Verflüssigung oder teilweise Erstarrung.

Andeutungen über Mischkrystalle in eutektischen Legierungen.

Nr der Tabelle Seite 199	Komponenten		Feste Mischung		Methode und Beobachter
	A	B	B in A in Atom-Prozent	A in B in Atom-Prozent	
13	Sn	Bi	10 Spur 0 +	— Spur — 0	I Kapp III Shepherd V " VI Heycocku Neville
9	Sn	Cd	8 3 +	— 0 0	II Stoffel ¹⁾ III Herschkowitsch VI Heycocku. Neville
12	Sn	Tl	0	+	VI Kurnakow
3	Sn	Pb	— 0 +	10 — + +	I Kapp V Shepherd VI Heycocku. Neville
8	Sn	Zn	3,5 +	6 0	III Herschkowitsch VI Heycocku Neville
4	Sn	Ag ²⁾	0	?	VI " " "
11	Bi	Cd	0 0	0 0	III Herschkowitsch VI Heycocku Neville
15	Bi	Pb	10 4 0	10 5 +	III Shepherd V " VI Heycocku. Neville
7	Cd	Tl	0	+	VI Kurnakow
10	Cd	Pb	— 0 0	10 4 +	I Kapp III Herschkowitsch VI Heycocku Neville
2	Cd	Zn	+	+	VI " " "
14	Pb	Sb	+	—	VI " " "
5	Pb	Ag	0	?	VI " " "
6	Zn	Al	+	—	VI "
1	Ag	Cu	1 ? +	1 ? +	VI Osmond ³⁾ III Herschkowitsch VI Heycocku. Neville

¹⁾ Dissertation Amsterdam 1903 — ²⁾ Nach Herschkowitsch weist die EK auf die Existenz einer Verbindung Ag_4Sn , nach Maey die Dichte auf Ag_3Sn in der erstarrten Masse bei 15° Behrens nimmt noch mehrere Verbindungen an Charpy glaubt an Mischkrystalle — ³⁾ Compt. rend 124, 1094, 1234 (1897)

Auf teilweiser Verflüssigung beruht die Reinigung des rohen Bleies von Kupfer und anderen schwerer schmelzbaren Metallen durch vorsichtiges Ausschmelzen bei der niedrigst möglichen Temperatur. Es ist dieses natürlich nichts anderes als die Ausschmelzung des Blei-Eutektikums, welches ziemlich wenig von den schwer schmelzbaren Beimischungen enthält.

Umgekehrt besteht der Prozeß des Pattinsonierens des silberhaltigen Bleies im Ausfrierenlassen von Blei, wodurch der Silbergehalt der restierenden flüssigen Legierung sich anreichert. Nach Tabelle Seite 199, Nr. 5 kann diese Anreicherung nur bis zu 4,4 At.-Proz. oder 2,6 Gew.-Proz. Ag fortgehen, wenn die Temperatur sich bis 303° erniedrigt, weil dann der eutektische Punkt erreicht ist. In der Praxis geht man natürlich nicht so weit.

Ebenso wird Saigerung oder Liqueation die ungleichmäßige Verteilung der Bestandteile in einer vollkommen erstarrten Legierung genannt. Es findet sich in der Literatur eine große Menge von Beobachtungen darüber¹⁾, welche meist empirisch gesammelt wurden und deren richtige Deutung nur möglich sein wird bei volliger Kenntnis der Erstarrungsschemata der betreffenden Gemische. Viele Erklärungsversuche leiden an dem Ubelstand, daß man die erst in der letzten Zeit erworbenen Kenntnisse über die Unterschiede in den Erstarrungsarten, welche mit der Natur der festen Phasen (Komponenten, Verbindungen oder Mischkrystalle) zusammenhängen, nicht zu würdigen gewußt hat²⁾. Beschränken wir uns auf die Betrachtung der Systeme, die nur zwei Erstarrungskurven aufweisen, die im eutektischen Punkte enden, so hat man nur bei Erstarrung einer Legierung von der Konzentration dieses Punktes die Sicherheit, daß vollkommene Homogenität nach dem Erstarren bestehen wird. So fand Levol³⁾ durch praktische Versuche unter den Cu—Ag-Legierungen diejenige mit 72 Gew.-Proz. Ag als die einzige, welche homogen er-

¹⁾ Viele Beispiele finden sich bei Roberts Austen *Introd Study Metallurgy*. 4th Edition 1898, S 82 ff — ²⁾ So hat man vielfach übersehen, daß keine Saigerung einzutreten braucht, wenn man Legierungen abkühlt die zu homogenen Mischkrystallen erstarren (wie Ag + Au) — ³⁾ Ann chim phys [3] 36, 193 (1852)

starnte, und eben diese erwies sich später als die eutektische. Osmond (l. c. und S. 163) hat auf mikrographischem Wege die außerordentlich große Homogenität dieser Mischung erwiesen, worin nur bei 1000facher Vergrößerung die beiden Elemente nachgewiesen werden können. Bei vielen anderen Eutektika hat Charpy¹⁾ dasselbe gethan, und durch diese Untersuchungen hat sich auf natürlichem Wege erklärt, weshalb man die Eutektika früher für Verbindungen halten konnte. Jedoch muß hervorgehoben werden, daß diese Homogenität nur erhalten werden kann, wenn bei der eutektischen Temperatur die Metalle im richtigen Augenblick beide zu krystallisieren anfangen. Daß dies nicht immer selbstredend ist, hat R. Austen²⁾ bei Sn—Pb erwiesen, wo beide Erstarrungskurven eine Strecke unterhalb der eutektischen Temperatur fortgesetzt werden konnten, weil das zweite Metall zeitweise übersättigt blieb.

Jede andere Mischung als die eutektische kann aber nie einheitlich erstarren. Es wird sich jedesmal zuerst das Metall ausscheiden, dessen Gehalt in der benutzten Mischung größer ist als in der eutektischen, und das andere wird sich daher in der eutektischen Mutterlauge anhäufen, die zuletzt erstarrt.

Man findet jedoch öfters die Meinung ausgesprochen, als ob das sich im Rest anhäufende Metall die Beimischung, also der zu geringerem Betrag anwesende Bestandteil, ist. Dabei wird dann übersehen, daß die Zusammensetzung des Eutektikums maßgebend ist. Liegt dieselbe sehr einseitig, wie z. B. bei Pb + Ag (Fig. 88), so hauft sich bei sehr geringem Ag-Gehalt zwar das Silber im letzten flüssigen Rest an, bei etwas größerem, jedoch noch sehr kleinem Gehalt, dagegen umgekehrt das Blei.

In den meisten Fällen wird die Erstarrung einer in eine Form gegossenen Legierung von außen stattfinden, die erste Abscheidung also in der äußeren Zone, das andere Metall in der mittleren sich anhaufen. Daher werden größere gegossene Gegenstände meistens die Unreinheiten im innern und am oberen Ende enthalten, und daher wird letzteres oft beseitigt.

¹⁾ Contrib. Etud. Allages, S. 119 bis 157 — ²⁾ Proc. Roy. Soc. 63, 447 (1898)

Jedoch ist hier bisweilen auch das Umgekehrte beobachtet, und sogar mit völliger Sicherheit bei Ag—Cu-Legierungen. Bei einem geringeren Ag-Gehalt, als dem Eutektikum entspricht, beobachtet¹⁾ man eine kleine Ag-Anhäufung (einzelne Zehntelprozent) an der Außenseite und bei einem größeren Ag-Gehalt eine kleine Cu-Anhäufung von außen. Behrens²⁾ sucht die Erklärung dafür in einer dichteren Verzweigung der Krystallite, die an der äußeren Seite entstehen, nach der Mitte hin.

Noch andere Umstände können hierbei ihren Einfluß geltend machen, so das spezifische Gewicht der ersten festen Abscheidung, welches in einigen Legierungen kleiner ist als dasjenige der flüssigen Mutterlauge. Weiter hängt viel von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Bei rascher Abkühlung nicht zu großen und dick gegossener Massen kann die erstarrte Legierung beinahe homogen sein, bei Munzbarren z. B. so, daß die Differenzen unterhalb der zulässigen Grenze liegen.

e) Metalloide. Systeme zweier Metalloide, aus deren flüssigen Mischungen sich beide unverändert ausscheiden, sind nicht mit Sicherheit bekannt. Die meisten Metalloide geben je paarweise chemische Verbindungen, meist ziemlich fester Natur; nur einige wenige geben untereinander Mischkrystalle: wie S + Se, Br + J und wahrscheinlich Br + Cl.

Liegt die Bildungstemperatur der Verbindungen in der Nähe ihrer Schmelzpunkte (wie bei P, As und S mit den Halogenen) und bei diesen untereinander, so lassen sich aus den freien Elementen im flüssigen Zustande keine anderen Mischungen darstellen als solche, worin diese Verbindungen, eventuell teilweise dissoziiert, enthalten sind. In solchem Falle scheiden dieselben (oder eventuell Mischkrystalle) sich auch bei der Abkühlung aus und es besteht daher nicht die Möglichkeit, daß sich die beiden Elemente nebeneinander ausscheiden.

Die Schmelzpunkte der stabilsten Verbindungen liegen da gegen meistens weit niedriger als ihre Bildungstemperaturen.

¹⁾ Roberts Austen, Proc. Roy Soc 23, 481 (1875) und Houtsema Verslag Munt, Utrecht 1901 — ²⁾ Das mikroskopische Gefüge der Metalle S. 44

(viele Verbindungen mit H, O, S). Diese Verbindungen sind dann in der Nahe ihrer Schmelzpunkte derart stabil, daß sie als besondere Komponenten bei den Untersuchungen der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen festen und flüssigen Phasen (siehe erstes Heft, S. 17 u. f.) müssen in Betracht gezogen werden. So würde z. B. die Untersuchung des Systems $H_2 + O_2$ sich bei Betrachtung der stabilen Gleichgewichte zergliedern in die zwei gesonderten Systeme $H_2 + H_2O$ und $H_2O + O_2$. Daneben liefse sich dann jedoch die Erstarrung anderer flüssiger Mischungen betrachten, welche direkt aus den beiden Elementen gebildet werden konnten, ohne daß darin (wegen ihrer niedrigen Temperatur) die Bildung der Verbindung einträte. Aus solchen Mischungen wurden sich dann die beiden Elemente im freien Zustande fest ausscheiden. So wird es vermutlich wohl sein bei der Vermischung von flüssigem H_2 mit O_2 , N_2 , Cl_2 ¹⁾, A, u. s. w. In x allen diesen Fällen wird man also eine eutektische Temperatur bekommen ²⁾, und vielleicht kann dieselbe nützlich sein, um noch eine etwas größere Annäherung an den absoluten Nullpunkt zu erreichen, als bis jetzt mit den einzelnen Elementen möglich war.

Das einzige Beispiel, wo eine eutektische Temperatur bei zwei Metalloiden aufgefunden ist, hat das System aus gelbem Phosphor und Schwefel geliefert ³⁾. Jedoch hat eine erneute Untersuchung ⁴⁾ gezeigt, daß sich hier beiderseits Mischkrystalle bei der Erstarrung ausscheiden, daher kommt das System später zur Besprechung.

Liegt der Schmelzpunkt des einen Elementes oder beider etwas hoher, so kann man bei der Bildung einzelner flüssiger Gemische vielleicht schon in das Temperaturgebiet gelangen, wo Verbindung eintritt. In solchen Fällen gehört das betrachtete System teilweise zu den Systemen zweier Komponenten, teilweise zu den

¹⁾ Nach Moissan, Compt rend 136, 641 (1903), ist es nicht möglich bei H_2 und F_2 , weil sogar festes Fluor und flüssiger Wasserstoff bei -250° noch heftig reagieren — ²⁾ Vielleicht nach vorhergehender Bildung zweier flüssiger Schichten, wenn die Elemente nicht in allen Verhältnissen mischbar waren. Auch hierüber sind unsere Kenntnisse noch sehr lückenhaft — ³⁾ Heflf, Zeitschr f physik Chem 12, 217 (1893) — ⁴⁾ Boulouch, Compt rend 135, 165 (1902)

Jedoch ist hier bisweilen auch das Umgekehrte beobachtet, und sogar mit völliger Sicherheit bei Ag—Cu-Legierungen. In einem geringeren Ag-Gehalt, als dem Eutektikum entspricht, beobachtet¹⁾ man eine kleine Ag-Anhäufung (einzelne Zehntelprozent) an der Aufsenseite und bei einem größeren Ag-Gehalt eine kleine Cu-Anhäufung von außen. Behrens²⁾ sucht die Erklärung dafür in einer dichteren Verzweigung der Krystallite, die an der äußeren Seite entstehen, nach der Mitte hin.

Noch andere Umstände können hierbei ihren Einfluss geltend machen, so das spezifische Gewicht der ersten festen Abscheidung, welches in einigen Legierungen kleiner ist als dasjenige der flüssigen Mutterlauge. Weiter hängt viel von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Bei rascher Abkühlung nicht zu großen und dick gegossener Massen kann die erstarrte Legierung beinahe homogen sein, bei Münzbarren z. B. so, daß die Differenzen unterhalb der zulässigen Grenze liegen.

e) Metalloide. Systeme zweier Metalloide, aus deren flüssigen Mischungen sich beide unverändert ausscheiden, sind nicht mit Sicherheit bekannt. Die meisten Metalloide geben je paarweise chemische Verbindungen, meist ziemlich fester Natur; nur einige wenige geben untereinander Mischkrystalle: wie S + Se, Br + J und wahrscheinlich Br + Cl.

Liegt die Bildungstemperatur der Verbindungen in der Nähe ihrer Schmelzpunkte (wie bei P, As und S mit den Halogenen) und bei diesen untereinander, so lassen sich aus den freien Elementen im flüssigen Zustande keine anderen Mischungen darstellen als solche, worin diese Verbindungen, eventuell teilweise dissoziiert, enthalten sind. In solchem Falle scheiden dieselben (oder eventuell Mischkrystalle) sich auch bei der Abkühlung aus und es besteht daher nicht die Möglichkeit, daß sich die beiden Elemente nebeneinander ausscheiden.

Die Schmelzpunkte der stabilsten Verbindungen liegen da gegen meistens weit niedriger als ihre Bildungstemperaturen.

¹⁾ Roberts Austen, Proc Roy Soc 23, 481 (1875) und Hoitsema Verslag Munt, Utrecht 1901 — ²⁾ Das mikroskopische Gefüge der Metalle S. 44

(viele Verbindungen mit H, O, S). Diese Verbindungen sind dann in der Nahe ihrer Schmelzpunkte derart stabil, daß sie als besondere Komponenten bei den Untersuchungen der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen festen und flüssigen Phasen (siehe erstes Heft, S. 17 u. f.) müssen in Betracht gezogen werden. So würde z. B. die Untersuchung des Systems $H_2 + O_2$ sich bei Betrachtung der stabilen Gleichgewichte zergliedern in die zwei gesonderten Systeme $H_2 + H_2O$ und $H_2O + O_2$. Daneben helfe sich dann jedoch die Erstarrung anderer flüssiger Mischungen betrachten, welche direkt aus den beiden Elementen gebildet werden konnten, ohne daß darin (wegen ihrer niedrigen Temperatur) die Bildung der Verbindung einträte. Aus solchen Mischungen wurden sich dann die beiden Elemente im freien Zustande fest ausscheiden. So wird es vermutlich wohl sein bei der Vermischung von flüssigem H_2 mit O_2 , N_2 , Cl_2 ¹⁾, A, u. s. w. In allen diesen Fällen wird man also eine eutektische Temperatur bekommen ²⁾, und vielleicht kann dieselbe nützlich sein, um noch eine etwas größere Annäherung an den absoluten Nullpunkt zu erreichen, als bis jetzt mit den einzelnen Elementen möglich war. X

Das einzige Beispiel, wo eine eutektische Temperatur bei zwei Metalloiden aufgefunden ist, hat das System aus gelbem Phosphor und Schwefel geliefert ³⁾. Jedoch hat eine erneute Untersuchung ⁴⁾ gezeigt, daß sich hier beiderseits Mischkrystalle bei der Erstarrung ausscheiden, daher kommt das System später zur Besprechung.

Liegt der Schmelzpunkt des einen Elementes oder beider etwas höher, so kann man bei der Bildung einzelner flüssiger Gemische vielleicht schon in das Temperaturgebiet gelangen, wo Verbindung eintritt. In solchen Fällen gehört das betrachtete System teilweise zu den Systemen zweier Komponenten, teilweise zu den

¹⁾ Nach Moissan, Compt rend 136, 641 (1903), ist es nicht möglich bei H_2 und F_2 , weil sogar festes Fluor und flüssiger Wasserstoff bei -250° noch heftig reagieren — ²⁾ Vielleicht nach vorhergehender Bildung zweier flüssiger Schichten, wenn die Elemente nicht in allen Verhältnissen mischbar waren. Auch hierüber sind unsere Kenntnisse noch sehr lückenhaft — ³⁾ Helff, Zeitschr f physik Chem 12, 217 (1893) — ⁴⁾ Boulouch, Compt rend 135, 165 (1902)

komplizierteren. Am Schlusse des zweiten Buches werden w diesen Erscheinungen eine besondere Betrachtung widmen.

Das genannte System aus gelbem P und S gehört auch hierzu, da die flüssigen Gemische oberhalb 100°, in Reaktion treten

f) Metalle und Metalloide. Das Vorhergehende gilt auch für diese Systeme. Da beim Zusammentreten eines Metalloid mit einem flüssigen Metall fast immer Reaktion eintritt, unter Bildung einer oder mehrerer Verbindungen, so liegt bei diesen Systemen fast gar keine Möglichkeit vor, daß jemals ein Metall und ein Metalloid aus gemischter Lösung sich nebeneinander ausscheiden.

Jedoch hat die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse in fast keinem einzigen Falle stattgefunden. Genauere Untersuchung aller Mischungsverhältnisse von Metalloiden untereinander und von Metallen mit Metalloiden, mit in Betrachtziehung der Phasengleichgewichte, ist daher ein viel versprechendes Problem, dessen Aufklärung neues Licht auf die Genesis unserer bekanntesten und stabilsten chemischen Verbindungen werfen wird.

2. Salze und Wasser

a) Eiskurve und Salzkurve. In zweiter Linie besprechen wir die Systeme, in denen Wasser die eine Komponente ist. Weil Wasser das gebräuchlichste Lösungsmittel ist, ist diese Kategorie sehr umfangreich. Als zweite Komponente kommen nur solche Körper in Betracht, welche sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mit Wasser mischen und zweitens damit keine Verbindung eingehen. Da wir bis jetzt über die Körper, welche in der einen oder anderen Hinsicht eine Ausnahme bilden, noch nicht einmal orientiert sind, ist hierüber nichts Allgemeines zu sagen.

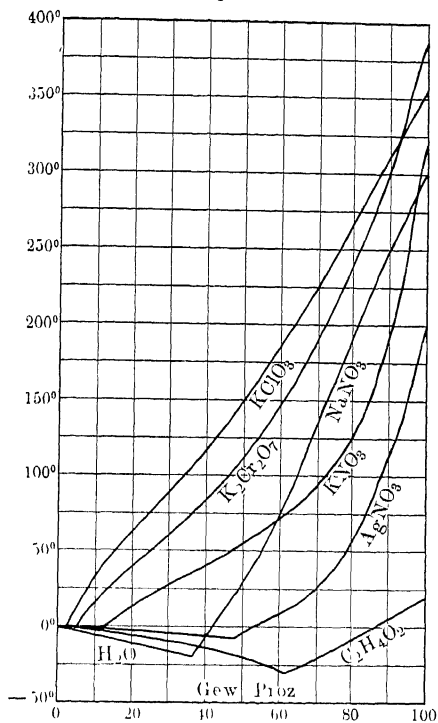
Von allen wässrigen Gemischen besprechen wir zuerst diejenigen, worin die zweite Komponente ein Salz, Saure oder Base ist. Genügen diese den obigen Bedingungen, so haben wir natürlich wieder zwei Erstarrungs- oder Lösungskurven zu erwarten, die sich in einem eutektischen Punkte begegnen: die Eiskurve und die Salzkurve.

In der Fig. 93 sind einige Beispiele gegeben, nämlich von den Systemen aus H_2O mit Essigsäure, $AgNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 , $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, wo beide Kurven vom eutektischen Punkte bis zu den Schmelzpunkten der reinen Komponenten sich ausdehnen. Bei den wässerigen Gemischen wurde in früheren Zeiten nur ein roßerer oder kleinerer Teil der Löslichkeitskurve des in Wasser gelösten Stoffes bestimmt, und später auch vielfach ein Teil der Gefrierpunkts- oder Eis-

Fig. 93.

kurve, speciell nach der Einführung der Theorie der verdünnten Lösungen. Dann kam dazu die Bestimmung des Schnittpunktes beider Kurven, aber nur in wenigen Fällen ist die Salzkurve bis zu ihrem oberen Endpunkt bestimmt worden.

Daran hatte hauptsächlich der einseitige Gesichtspunkt schuld, nach welchem man eine Salzlosung nur als eine Lösung von Salz in Wasser betrachtete, wodurch der Gedanke fern lag, diese Löslichkeit auch nach Temperaturen zu verfolgen, die sich dem Schmelzpunkte des Salzes naherten. Eine zweite Ursache war in dem Umstande gelegen, daß die gesättigten Lösungen sehr vieler Salze bereits ihren Siedepunkt erreichen bei Temperaturen, die noch sehr weit von ihrem Schmelzpunkt entfernt sind. Diese Temperatur war der natürliche Endpunkt der Löslichkeitskurve, solange man in offenen Gefäßen arbeitete. Ein erster Schritt in der gewünschten Richtung war daher der Versuch von Tilden und



Shenstone¹⁾, die Löslichkeitsbestimmungen auf höhere Temperaturen auszudehnen durch Arbeiten in verschlossenen Röhren.

Sie kamen dadurch bereits zu der Einsicht, daß die Zunahme der Löslichkeit einigen Zusammenhang mit der Schmelzbarkeit hat. Im folgenden Jahre brachte zuerst Guthrie²⁾ die Sache zu volliger Klarheit, als er zeigte, daß die Löslichkeitskurve des KNO_3 (Fig. 93) völlig kontinuierlich bis zu seinem Schmelzpunkte sich fortsetzt. Er selbst sagt: „these results are striking and important. The phenomenon of fusion per se is continuous with and nothing more than an extreme case of liquefaction by solution“. Er hebt auch mit Nachdruck hervor, daß man in der Nähe des Schmelzpunktes die Lösung mit viel mehr Recht eine solche von H_2O in KNO_3 als umgekehrt nennen konnte. Zu gleicher Zeit kehrte er auch für diese Lösungen die Bestimmungsmethode um, indem er in geschlossenem Rohr eine bestimmte Mischung zusammenschmolz und die Temperatur der anfangenden Krystallisation bestimmte und durch Hin- und Hergehen genau festlegte. Damit war die für höhere Temperaturen und Drucke einzig brauchbare Methode geschaffen.

Nachher hat Étard eine umfassende Reihe Arbeiten in dieser Richtung geliefert, die er später resumiert hat³⁾. Die Zuverlässigkeit seiner Daten läßt leider viel zu wünschen übrig, wie sich bei späterer Wiederholung einzelner Bestimmungen durch andere Autoren ergeben hat. Die Kurven für AgNO_3 , NaNO_3 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Fig. 93 sind nach seinen Angaben konstruiert⁴⁾. Daneben hat er eine große Anzahl Kurven teilweise noch viel schwerer [schmelzbarer Salze wie HgCl_2 , CdJ_2 , BaN_2O_6 , KJ , KBr , KCl , NaBr nur so weit untersucht, bis die Verlängerung des letzten Kurventeiles durch ihren Schmelzpunkt ging, weil er der Meinung ist, daß der letzte Kurventeil immer gerade ist, auch wenn die niedrigeren Teile gekrümmt sind. Dieser Umstand

¹⁾ Phil. Trans Roy Soc 175, 23 (1885) Die Mitteilung ist von 1883

— ²⁾ Philos Magaz [5] 18, 105 (1884) — ³⁾ Ann Chim Phys [7] 2, 503 (1894). Die meisten Kurven sind wiedergegeben im Referat Zeitchr. f. physik. Chem 15, 506 — ⁴⁾ Die Kurven für AgNO_3 und KNO_3 bestehen eigentlich aus zwei Stücken. Hierüber Näheres in § 5

ware jedoch nur erfüllt, wenn man die Konzentration in Gewichtsprozenten des Gesamtgewichts der Lösung ausdrückt. Bei den Salzkurven der Fig. 93, die auf diese Weise dargestellt sind, kommt dies nicht besonders klar zum Vorschein. Bei den hochschmelzenden Salzen springt es mehr ins Auge, doch fehlen eben die Bestimmungen, um das hypothetische Stück zu verifizieren.

Jedenfalls ist es nützlich gewesen, daß Etard Nachdruck darauf gelegt hat, die Löslichkeit auf das Gewicht der Lösung und nicht des Wassers zu beziehen, weil sonst die Kurve bis ins Unendliche fortläuft. In allen Fällen, wo der letzte Teil der bestimmten Kurve ungefähr nach dem Schmelzpunkt gerichtet ist, ist jedenfalls die Wahrscheinlichkeit groß, daß die Kurve ohne Unterbrechung fortzusetzen wäre, also die Mischbarkeit von geschmolzenem Salz und Wasser bei höheren Temperaturen vollkommen ist.

Durch qualitative Versuche habe ich ¹⁾ dies auch für NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , KHSO_4 , HgBr_2 festgestellt. Alle diese Salze werden also eine Erstarrungs- oder Lösungskurve geben, die im Schmelzpunkte endet. Ob dies auch der Fall sein wird mit den vielen anhydrischen Salzen, die nur bei sehr hohen Temperaturen schmelzen und bei 0 bis 100° noch nahezu unlöslich sind, ist zweifelhaft. Guthrie zog wohl aus seiner Entdeckung der totalen Löslichkeitskurve von KNO_3 den Schluß ²⁾, daß höchst wahrscheinlich sogar solche refraktäre Stoffe wie die Silikate sich in äußerst wenig Wasser nahe an ihrem Schmelzpunkte lösen wurden; doch hat er dabei die Möglichkeit übersehen, daß diese Lösungen sich nicht kontinuierlich bis zu der gewöhnlichen Temperatur wurden fortsetzen lassen, weil eine Zerlegung in zwei flüssige Schichten dazwischen trat oder eine Unterbrechung in der kritischen Gegend stattfand (siehe § 4, VI)

b) Kryohydratischer Punkt Die beiden Kurven begegnen sich im eutektischen Punkt, der bei den Systemen aus Wasser und Salzen gewöhnlich der „kryohydratische Punkt“ genannt wird

¹⁾ Rec Trav Chim Pays-Bas 8, 267 (1889) — ²⁾ l. c., S 117 Auch dieser Schluß kommt bereits bei Guldberg vor, siehe Ostw Klass 141, 29

Guthrie¹⁾, der eine große Menge dieser Punkte bestimmte, w. nämlich der Meinung, daß, während die salzärmeren Lösungen beim Abkühlen Eis abscheiden und die salzreicheren Salz, in Lösung, wie sie durch den Schnittpunkt der beiden Kurven abgegeben wird, zu einer bestimmten Verbindung, Kryohydrat erstarrt. Er gründete diese Meinung auf die konstante Zusammensetzung und den einheitlichen Schmelzpunkt desselben und weiter darauf, daß alle Kryohydrate immer als opake Masse erstarren, die ein von Eis und Salz verschiedenes Aussehen haben. Diese Auffassung war ein entschiedener Rückschritt. Denn Rudorff²⁾ und de Coppet³⁾ hatten bereits früher mit einer Klarheit, die nichts zu wünschen übrig ließ, den kryohydratischen Punkt, den sie „Gefrierpunkt der gesättigten Lösung“ nannten als den Schnittpunkt der Eis- und Salzkurve erkannt. Sie hatten gezeigt⁴⁾, wie bei sorgfältiger Arbeit beide Kurven noch ein Stück darunter (siehe Fig. 78) fortzusetzen waren, wenn in der gesättigten Salzlösung die Eisausscheidung, in der teilweise zu Eis erstarrten Lösung die Salzbildung ausblieb. Sie zeigten, wie man in einer gegenseitig übersättigten Lösung (also innerhalb *IEI* in Fig. 78 gelegen) nach Belieben Eis oder Salz zur Ausscheidung bringen konnte, und daß bei Berührung mit beiden Krystallarten die totale Erstarrung erfolgte. In Übereinstimmung hiermit hatten sie die fest gewordene Masse als ein Gemisch aufgefaßt, worin die beiden Krystalle sich nebeneinander befinden.

Bisweilen, zumal bei langsamer Abkühlung, sahen sie dann auch die Krystallarten teilweise gesondert. Daß das gleichzeitige Erstarren zweier Bestandteile die Erkennung beider sehr erschwert, hat später die Metallographie (siehe S. 184) an vielen metallischen Eutektika erwiesen, jedoch hat Ponsot⁵⁾ in den Kryohydraten von KMnO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mikroskopisch die beiden Krystallarten nachgewiesen.

de Coppet hat später noch⁶⁾ durch sehr genaue Versuche

¹⁾ Philos. Magaz. [4] 49, 1, 269 ff (1875 bis 1876) — ²⁾ Pogg. Ann. 122, 337 (1864) — ³⁾ Bull. Soc. Vaudoise Sc. Nat. [2] 11, 1, (1871) — ⁴⁾ Rudorff, Pogg. Ann. 116, 55 (1862), de Coppet, Ann. Chim. Phys. [4] 23, 373. — ⁵⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 13, 312 — ⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 16, 275 (1899).

am Kryohydrat der Essigsäure (siehe die Kurven des Systems in Fig. 93) gefunden, daß bei langsamem Aufschmelzen desselben die beiden Krystallarten, das Eis oben, die Essigsäure unten, getrennt zum Vorschein treten. Daß dies bei den Kryohydraten der Salze so viel weniger leicht sichtbar wird, liegt wohl in dem Umstande, daß darin das Eis so stark überwiegt. Auch werden große Unterschiede im spezifischen Gewicht die Trennung befördern¹⁾. Unabhängig von Rudorff und de Coppet, doch viel später als sie, hat Pfaundler²⁾ gegenüber Guthrie die Ansicht verteidigt, daß die Kryohydrate keine chemischen Verbindungen seien, und seinen Schüler Offer³⁾ veranlaßt, zu untersuchen, ob ein Energieunterschied besteht zwischen einem Kryohydrat und einem mechanischen Gemenge von Eis und Salz im nämlichen Verhältnis. Er bestimmte dazu die Lösungswärme beider in Wasser und fand folgende Temperaturerniedrigungen:

	KNO_3	NaCl	KClO_3	$\text{K}_2\text{J}_2\text{O}_4$
Kryohydrat	5,75 6,26	3,81 4,79	6,15 5,94	5,68
Gemenge	5,70 6,29	3,73 4,81	6,14 5,98	5,70

Er schloß daraus, daß die untersuchten Kryohydrate sich kalorimetrisch wie Gemenge verhalten. Auf dilatometrischem Wege konnte er nicht so gute Übereinstimmung bekommen.

Auch die Zusammensetzung der sogenannten Kryohydrate ist ein wichtiger Grund gegen die Annahme, daß sie Verbindungen seien; denn das Verhältnis ist fast niemals ein einfaches, und die Anzahl Mol H_2O auf 1 Mol. Salz ist vielfach ungeheuer groß. Man sieht das sofort in nachstehender Tabelle, welche einen Teil der Resultate von Guthrie, die sehr genauen von de Coppet⁴⁾ und einzelne von Pickering⁵⁾, enthält, die Konzentration ausgedrückt in Mol-Proz. Salz auf 100 Mol. Lösung

¹⁾ So sah van Eyk bei Erstarrung eines geschmolzenen Gemisches von KNO_3 und TiNO_3 im eutektischen Punkte das KNO_3 oben, das TiNO_3 unten sich abscheiden. Zeitschr f phys Chem 30, 434 (1899). — ²⁾ Berl Ber 10, 2223 (1877) — ³⁾ Wien Akad Sitz 81, 1058 (1880) — ⁴⁾ Zeitschr f phys Chem 22, 239 (1897) — ⁵⁾ Journ Chem Soc 67, 664 (1895)

Salz	Schmelz- punkte	Eutektische	
		Temperatur Grad	Kon- zentration
G HgCl_2	265	— 0,2	0,02
G KClO_3	355	— 0,5	0,45
C BaN_2O_6	593	— 0,7	0,30
G $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	385	— 1,0	0,34
G K_2SO_4	1050	— 1,2	0,87
C KNO_3	337	— 2,85	1,9
C PbN_2O_6	—	— 2,7	1,9
C SrN_2O_6	645	— 5,75	2,7
G AgNO_3	209	— 7,5	8,3
C KCl	730	— 11,1	5,6
C K_2CrO_4	—	— 11,3	5,1
G KBr	703	— 13	6,6
C NH_4Cl	—	— 15,8	7,2
G NH_4Br	—	— 17	8,2
C NH_4NO_3	165	— 17,35	13,6
C NaNO_3	308	— 18,5	11,0
C $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	— 19,05	7,8
G KJ	666	— 22	5,3
C ¹⁾ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	16,7	— 26,75	31,1
G NH_4J	—	— 27,5	13,5
P $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	59,1	— 48	52,0
P $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	10,8	— 68	37,4

Die Tabelle ist nach einer absteigenden Reihe für die kryohydratischen Temperaturen geordnet.

Bei den Salzen, die mit Wasser krystallisieren, sind auch viele kryohydratische Punkte bestimmt. Wie wir später seher werden, erstarrt dann die Lösung zu einem Konglomerat von Eis und demjenigen Hydrat, dessen Lösungskurve diejenige des Eises schneidet. Darunter wollen wir nur folgende hervorheben

Hydrat	Temperatur	Konzentration
	Grad	Mol-Proz
C $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 21,85	8,35 NaCl
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— 55	6,45 CaCl_2
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	— 55	2,68 Fe_2Cl_6

¹⁾ Siehe auch bei Pickering und bei Dahms Wied Ann 60, 119 (1897)

Die beiden ersten Salze sind vielfach für Kältemischungen in Gebrauch gewesen. Rüdorff¹⁾ hat für die erste und Hammerl²⁾ für die zweite speciell bewiesen, daß die niedrigste Temperatur, welche man mit diesen Salzen³⁾ und Schnee bekommen kann, die kryohydratische Temperatur ist, und daß die wirksamste Mischung diejenige ist, welche beide im Verhältnis enthält, das der Konzentration des kryohydratischen Punktes entspricht. Doch hat sich dabei gezeigt, daß, um die sehr niedrigen Punkte zu erreichen, Salz und Schnee sehr fein pulverisiert sein müssen.

Außerdem sind nicht alle Salze geeignet, weil viele bei niedriger Temperatur eine zu geringe Lösungsgeschwindigkeit haben. Deshalb ist das $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ nicht für eine Kältemischung geeignet.

Bei den Betrachtungen über die Natur der Kryohydrate lief meistens der Streit darüber, ob sie als Verbindung oder als mechanisches Gemenge aufzufassen seien. Daneben ist nun aber, durch die neueren Untersuchungen über Mischkrystalle, ebenso wie bei den Legierungen, die Frage zu stellen, ob vielleicht Eis und Salz einerseits oder beiderseits feste Lösungen bilden. Im kryohydratischen Punkte würden solche dann mit dem größtmöglichen Gehalt anwesend sein; doch müßten dann auch die aus verdünnteren Lösungen sich ausscheidenden Eiskrystalle bereits etwas Salz in fester Lösung enthalten.

Die meisten Methoden, die uns bei den Metallen (S. 204) zur Verfügung standen, um die ähnliche Frage zu lösen, versagen jedoch hier. Nur die kalorimetrischen Untersuchungen Offers konnten dazu dienen. Die von ihm benutzten Kryohydrate waren aber meistens so arm an Salz, daß sehr wahrscheinlich ein eventueller Salzgehalt im Eis zu klein gewesen wäre, um nach dieser Methode entdeckt zu werden.

¹⁾ Pogg Ann 122, 338 (1861). — ²⁾ Wien Akad Sitz 78, 59 (1879)
— ³⁾ Nimmt man NaCl , so muß der ungeloste Teil desselben sich in Hydrat verwandeln, wodurch sich das Zusammenbacken erklärt, durch welches diese Kältemischung sich kennzeichnet — ⁴⁾ Bakhuus Roozeboom, Zeitschr. f phys Chem 10, 486 (1892)

Rudorff¹⁾ hat nun aber für den Fall von Na_2SO_4 und Na_2CO_3 aus dem Umstande, daß an in ihren übersättigten Lösungen unterhalb dem kryohydratischen Punkte durch Einsinken von Eis eine reichliche Eisausscheidung bewirken kann, ohne daß dadurch Salzausscheidung stattfindet, geschlossen, daß das reine Eis gebildet sein muß, weil die geringste Salzspur in fester Form die weitere Salzausscheidung veranlaßt haben würde.

Man konnte jedoch noch dagegen anführen, daß die Möglichkeit noch bestände, daß sich im Eise eine andere Krystallart des Salzes beigemischt befände. Jedenfalls ist nicht ausgeschlossen, daß bei anderen Salzen, die vielleicht mit Eis isomorph sind, kein reines Eis, sondern feste Lösung sich ausscheidet.

Wir müssen also die interessante Frage, wie es mit dem Eis aus Meereswasser steht, noch stets als offen betrachten, solange das Verhalten des Eises zu allen darin enthaltenen Salzen nicht genauer untersucht ist.

c) Allgemeine Lagen der Kurven. Die wenigen Eiskurven, welche in Fig. 93 verzeichnet sind, zeigen bereits deutlich, wie sehr ihre Lagen voneinander abweichen. Rechnet man sie in Mol.-Proz. um, so werden sie desto mehr nach ~~oben~~ *unten* umgebogen, je größer das Molekulargewicht des Salzes ist, die Abweichungen bleiben jedoch bestehen. Auch aus der Tabelle für die kryohydratischen Punkte sieht man, wie groß diese Abweichungen sind. Denn fielen alle Eiskurven zusammen, so müßte die Reihenfolge der Temperaturen dieselbe sein wie die der Mol.-Proz. an Salz. Bis zu etwa -17° stimmt das ungefähr (mit Ausnahme von AgNO_3); darunter wird die Reihenfolge ganz unregelmäßig. Bei den hydratischen Salzen sind die Abweichungen noch viel größer.

Die Theorie der verdünnten Lösungen ist bis jetzt nicht imstande gewesen, sogar für die sehr kleinen Konzentrationen die Gefrierpunktsdepressionen mittels der Ionisation genau zu erklären. Für die größeren Konzentrationen kommt in der letzten Zeit die Neigung zurück, durch Annahme einer Wasserbindung seitens des Salzes oder seiner Ionen die Abweichungen von der theoretischen

¹⁾ Pogg Ann 116, 57 (1862)

Depression zu deuten¹⁾. Bereits Rüdorff und de Coppet hatten auf diesem Wege die sehr starke Zunahme der Gefrierpunktsdepression mit wachsender Konzentration bei den leicht löslichen Salzen zu erklären versucht. Wir gehen hier nicht weiter auf diese Frage ein.

Was die Salzkurven betrifft, so haben wir bereits bemerkt, wie Etard speciell die oberen Stücke derselben als Gerade oder als eine Aufeinanderfolge mehrerer Geraden ansah, wenn er die Konzentration in Gewichtsprozenten ausdrückte. Hierzu ist erstens zu bemerken, daß eine Zerlegung einer Kurve in mehrere Gerade immer eine ziemlich willkürliche Operation ist, zu al wenn die Anzahl Punkte, welche bestimmt sind, nicht groß ist. Weiter hat eine Zerlegung in mehrere Gerade keine physikalische Bedeutung, wenn nicht bewiesen werden kann, daß gerade im Knickpunkte ein Wechsel im Zustande des festen Salzes stattfindet. Das hat Etard nirgends bewiesen.

Rechnet man seine Kurven in Mol.-Prozente um, so werden die oberen geraden oder nahezu geraden Teile ziemlich stark gekrümmt (konkav zu der Abscissenachse²⁾). Ebenso wie in Fig. 93 bleiben auch dann die Salzkurven sehr verschieden in Gestalt und Richtung, was auch für viele andere, die nicht in ihrem ganzen Umfange bekannt sind, daraus zu schließen ist, daß in der Tabelle für die kryohydratischen Punkte nicht die geringste Übereinstimmung ist zwischen der Temperatur dieses Punktes — dem unteren Punkte der Salzkurve — und dem Schmelzpunkte des Salzes. Meiner Meinung nach weist die ziemlich große Löslichkeit, welche einige hochschmelzende Salze bei 0° noch aufweisen, auf die Bildung von Hydraten in der Lösung, wiewohl dieselben nicht in fester Form zur Ausscheidung kommen.

Da fast gar keine Schmelzwärmen von Salzen genau bekannt sind, laßt sich sogar über die nahe am Schmelzpunkt gelegenen Teile der Kurven keine Rechnung anstellen³⁾. Aus den vielen

¹⁾ Siehe W. Biltz, *Zeitschrift für physik. Chem.* **40**, 185 (1902), Jones, *Amer. Chem. Journ.* **27**, 492 (1902) und Kahlenberg, *Journ. phys. Chem.* **5**, 339 (1901) — ²⁾ Ebenso die Essigsäurekurve — ³⁾ Bei Essigsäure und seinen

Bestimmungen der Lösungswärmen bei niedrigen Temperaturen wissen wir jedoch, daß diese sich stark mit der Konzentration ändern. Diese Änderungen deuten auf bedeutende Wechselwirkungen zwischen Wasser und Salz im flüssigen Zustande. Welcher Anteil diese in den konzentrierten Lösungen ist, ist bis jetzt eine dunkle Frage, doch ist eben deshalb das ganze Gebiet der Systeme aus Wasser und Salz wohl eins der am wenigsten lohnenden für die Ableitung allgemein gültiger Gesetze. Wir kommen später bei der Behandlung der hydratischen Salze noch auf diese Frage zurück, weil dabei auch die Kurven ihrer Anhydride zu betrachten sind.

d) Einfluß des Siedepunktes. Es erubrigt jetzt noch einen Punkt zu besprechen, der die Lage der betrachteten Salzkurven in der Raumfigur betrifft. Wie bereits S. 156 hervorgehoben wurde, sind im allgemeinen die studierten Gleichgewichte zwischen flüssigen Mischungen mit den festen Komponenten an ziemlich schwerflüchtigen Körpern studiert, wodurch die ganze Reihe der Erscheinungen in einen für $p = 1$ Atm. durch die Raumfigur gelegten Horizontalschnitt zu liegen kommt, weil man die ganze Untersuchung beim Drucke einer Atmosphäre ausführen kann und praktisch auch ausführt.

Bei den Salzkurven mit hoch gelegenen Endpunkt ist dies nun nicht mehr der Fall, weil bei diesen hohen Temperaturen die Flüchtigkeit des Wassers sehr groß wird. Es verdient daher Bemerkung, daß in dergleichen Fall nur die Eiskurve und der untere Teil der Salzkurve bis zu der Temperatur, wo die gesättigte Salzlosung siedet, bei 1 Atm. Druck bestimmt sind. Vorbei dieser Temperatur sind dagegen die Löslichkeiten bei wechselndem und zuerst fortwährend steigendem Dampfdruck bestimmt.

Der erste Teil der Salzkurve liegt daher in einem für $p = 1$ Atm. durch die Fläche VO_BEP angebrachten Horizontalschnitt, der folgende giebt die Lösungen an, welche zu der Raum

Chlorderivaten, wofür Pickering die Schmelzwärmen bestimmt hat, erweist sich die Depression bereits im Anfang zu klein, was auf Molekelkomplex des gelosten Wassers deutet

kurve EO_B gehören, und bildet in der graphischen Darstellung deren t, x -Projektion.

Es sollte daher eigentlich ein kleiner Knick in diesem Punkt in der Richtung der Salzkurve entstehen. Der äußerst geringe Einfluss von Druckänderungen auf die Löslichkeit macht jedoch, daß dieser Knick wohl immer der Beobachtung sich entziehen wird. Was die Bestimmungen der Löslichkeit bei solchen höheren Temperaturen betrifft, hat Guthrie bereits darauf hingewiesen, daß ein Teil des Wassers als Dampf vom Totalgehalt abgezogen werden muß. Da dieser Teil meistens unbekannt sein wird, ist es angezeigt, den freien Raum der Rohre zur Bestimmung der Schmelzpunkte so klein wie möglich zu nehmen.

Wenn ein Horizontalschnitt für $p = 1$ Atm. die Kurve EO_B einmal trifft, besteht notwendig ein zweiter Schnittpunkt in der Nähe des Schmelzpunktes. Dazwischen läuft der Schnitt nicht durch den Raum, wo sich die Komplexe $S_B + \text{Lösung}$, sondern wo sich $S_B + \text{Dampf}$ befinden. Zu welchen Folgerungen dies führt, wenn man das System von den höchsten bis zu den niedrigsten Temperaturen beim Drucke einer Atmosphäre studiert, wollen wir später bei den hydratischen Salzen betrachten, wo die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen näher berücksichtigt werden.

Bei den Salzen oder anderen Substanzen geringer Flüchtigkeit mit niedrigen Schmelzpunkten kommen dergleichen Komplikationen nicht vor. Wählt man jedoch Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt, die sehr flüchtig sind, als zweite Komponente gegenüber Wasser, so können sich die Rollen wechseln, so daß jetzt Wasser die weniger flüchtige Komponente B wird. Dadurch wurde die Möglichkeit entstehen, daß jetzt die Eiskurve nicht in ihrer ganzen Ausdehnung beim Drucke einer Atmosphäre zu bestimmen wäre. Ich habe jedoch vergeblich nach einem Beispiel gesucht bei den verflüssigten Gasen, deren Erstarrungspunkte bekannt sind. Die meisten derselben geben entweder feste Hydrate oder mischen sich nicht in allen Verhältnissen mit Wasser, gehören daher nicht zu der jetzt besprochenen Kategorie oder sind in ihrem Verhalten gegenüber Wasser nicht weit genug untersucht.

e) Einfluss der kritischen Temperatur. Eine andere Frage ist noch, welche Bedeutung die kritische Temperatur der flüchtigsten Komponente für die Lösungskurve der anderen hat. Für die Systeme von Wasser und Salz wäre das also die kritische Temperatur des Wassers, welche bei ungefähr 360° liegt. Für die Salze, deren Lösungskurve in einem höher gelegenen Schmelzpunkt endet, ist leicht einzusehen, dass die kritische Temperatur des Wassers keine besondere Bedeutung hat. Denn nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse (siehe Seite 97 u. s. w.) wird bloß die Flüssigkeitsfläche anfangen sich einzuschränken, indem von 360° nach höheren Temperaturen allmählich konzentrierter Lösungen in die kritische Gegend übertreten. Die übrig bleibende Teile der Flüssigkeitsfläche werden jedoch dadurch nicht beeinflusst, und die Raumkurve EO_B wird daher einen kontinuierlichen Gang bis zu ihrem Endpunkt beibehalten können, wenn — wie wir voraussetzten — gesättigte Lösungen bis zum Schmelzpunkt zu verfolgen sind. Die Konzentration der Sättigung ist in diesem Fall also immer größer als diejenige, wo die kritische Gegend endet (siehe Fig. 59, §. 116). Da die Löslichkeitsversuche von Etard nur selten oberhalb 360° ausgedehnt sind, lässt sich dieser Schluss jedoch nicht an seinen Daten verifizieren.

Für diejenigen Salze (Seite 217), deren Löslichkeit bei 360° äußerst gering ist, besteht dagegen die Möglichkeit, dass die Löslichkeitskurve die kritische Kurve schneidet. Die dann auftretenden Erscheinungen werden in § 4, VI besprochen.

3. Systeme aus einem Salz und anderen Nichtleitern

Während früher die Löslichkeiten der Salze fast nur in Wasser in etwas größerem Umfang studiert waren, haben sich in den letzten Jahren eine große Anzahl Forscher mit der Löslichkeit vieler Salze in anderen Flüssigkeiten beschäftigt, welche ebenso wie das Wasser gewöhnlich zu den Nicht-Elektrolyten gerechnet werden.

Teilweise geschah dies nebenbei, wie die Untersuchungen von Beckmann¹⁾ und von Reinders²⁾ über die Löslichkeit von $HgCl_2$ resp HgJ_2 in organischen Flüssigkeiten.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 130 (1895) — ²⁾ Ibid 32, 506, 512 (1900)

Teilweise geschah das, um speciell bei den organischen Flüssigkeiten, die eine Reihe bilden, die Änderung zu erkennen, welche beim Fortschreiten in der Reihe im Lösungsvermögen auftritt. Dazu sind die Untersuchungen von Timofejeff¹⁾ und speciell diejenigen von Lobry de Bruyn²⁾ über die Löslichkeit vieler Salze in Methyl- und Äthylalkohol zu rechnen, welche im allgemeinen zum Resultat führten, daß das Lösungsvermögen des Methylalkohols zwischen demjenigen des Wassers und des Äthylalkohols steht.

Andererseits wurden diese Versuche angestellt gelegentlich Untersuchungen über den Molekularzustand der Salze in nicht-wässerigen Lösungsmitteln, speciell über die Möglichkeit und den Betrag der Ionisation in diesen Medien.

Speciell Kahlenberg und seine Schuler³⁾ haben eine äußerst große Anzahl organischer und anorganischer Flüssigkeiten in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen. Daneben haben Franklin und Kraus⁴⁾ flüssiges NH_3 und dessen Derivate; Walden⁵⁾ HCN , SO_2 , AsCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 u. s. w; Tolloczko⁶⁾ Halogenide von As, Sb, Sn; Werner⁷⁾ Pyridin, Piperidin, Nitrile und organische Sulfide als Lösungsmittel speciell für anorganische Salze untersucht.

Dabei hat sich herausgestellt, daß sehr viele dieser Flüssigkeiten oft ausgezeichnete Lösungsmittel sind für Salze schwerer Metalle, die entweder in Wasser unlöslich sind oder dadurch zersetzt werden. Jedoch sind viele dieser Löslichkeitsbestimmungen nur qualitative oder beschränken sich auf Angaben für Temperaturen in der Nähe der gewöhnlichen. Deshalb ist es unmöglich, daraus allgemeine Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

¹⁾ Compt. Rend 112, 1137 (1891) und Zeitschr f physik. Chem. 8, 695 — ²⁾ Rec trav chim Pays-Bas 11, 112 (1892) und Zeitschr f. physik Chem 10, 782 (1892) Die sehr merkwürdigen Beobachtungen über die Löslichkeit von Salzhydraten in den Alkoholen und über die Bildung von festen Alkoholverbindungen kommen bei den Systemen dreier Komponenten zur Sprache — ³⁾ Journ of phys Chem 2 bis 6 (1899 bis 1903) — ⁴⁾ Amer Chem Journ 20, 836 (1898), 28, 83 (1902) — ⁵⁾ Berl Ber 32, 2862 (1899), Zeitschr f anorg Chem 30, 145 (1902), Zeitschr f physik Chem 39, 217, 513 (1902) und 43, 385 (1903), wo sich eine ausführliche Literaturangabe findet — ⁶⁾ Zeitschr f phys Chem 44, 760 (1903) — ⁷⁾ Zeitschr f anorg Chem 15, 1 (1897)

Die Löslichkeitsversuche Laszczynskis¹⁾ bewegen sich über größere Temperaturstrecken, bleiben jedoch noch viel zu weit von den Schmelzpunkten der benutzten Salze, um allgemeinen Schlüsse über die Lagen der Kurven zu erlauben. Dagegen hat Etard²⁾ die Löslichkeit des HgCl_2 in Wasser, Alkoholen, Estern und Essigsäure über eine so große Strecke studiert, daß er daraus folgern konnte, daß alle diese Kurven zuletzt in Geraden übergehen, die zum Schmelzpunkt des HgCl_2 führen (261° nach Etard). In seiner Darstellung, wo er die Löslichkeit in Gewichtsprozenten auf 100 Teile Lösung ausdrückt, weichen diese oberen Geraden sehr stark voneinander ab. (In den Alkoholen nimmt im allgemeinen die Löslichkeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.) Da dies auch nach Umrechnung auf Mol.-Proz. der Fall bleibt, laufen die Geraden bereits in der Nähe des Schmelzpunktes des HgCl_2 stark auseinander. Bei den Alkoholen kann dies vielleicht durch Unterschiede im Grade ihrer Association erklärt werden; bei den nicht-associierten Estern sind die Bestimmungen leider nicht weit genug fortgeführt, um einen Vergleich der Anfangsstücke der Kurven zu erlauben.

Bei niedrigen Temperaturen laufen die Kurven für die verschiedenen Lösungsmittel so durcheinander, daß darin jede Regelmäßigkeit fehlt. Überdies schließen diese Teile an die oberen Geraden mit Knicken an. Etard schreibt das einer Änderung der Krystallform des HgCl_2 zu, welche oberhalb 125° auftritt (soll³⁾). Dann sollten die Knicke in allen Kurven bei dieser Temperatur auftreten, wie wir in § 5 sehen werden. Dies stimmt gar nicht mit seinen Resultaten. Daher glaube ich, daß er bei niedrigeren Temperaturen als feste Phasen⁴⁾ allerlei Verbindungen von HgCl_2 und Lösungsmittel bekommen hat, weshalb diese Kurventeile unvergleichbar wären.

¹⁾ Berl. Ber 27, 2285 (1884) — ²⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 2, 555 (1894) —

³⁾ Arctowski Zeitschr. für anorg. Chem. 10, 27 (1895) sieht darin jedoch nur einen Unterschied in Habitus, wodurch keine Ursache für die Knicke bestände — ⁴⁾ Etard selbst schließt auf bestimmte Molekularverbindungen in der Lösung aus dem Umstand (auch von Laszczynski beobachtet), daß in mehreren seiner Lösungsmittel die Löslichkeit bei mittleren Temperaturen über viele Grade konstant blieb (so z. B. Äther, Aceton und Athylacetat).

Linebarger¹⁾ hatte nach Umrechnung auf Mol.-Proz. aus der Verschiedenheit dieser Kurventeile für die Ester als Lösungsmittel den Schluss gezogen, daß diese Lösungsmittel und das gelöste HgCl_2 einander sehr verschieden beeinflussen. Wären verschiedene chemische Verbindungen im Spiel, so wären die starken Unterschiede in der Löslichkeit noch eher verständlich.

Es ist also leider infolge Unsicherheiten mehrerer Art unmöglich, auch aus Etards Versuchen Gesetzmäßigkeiten für die Lösungs- oder Schmelzkurven ein und desselben Salzes mit verwandten Lösungsmitteln abzuleiten.

Etard selbst zog noch einen fehlerhaften Schluss. Da viele seiner Lösungsmittel bei sehr niedrigen Temperaturen erstarren, erwartete er, daß in solchen Fällen die Löslichkeit bei der Temperatur des Schmelzpunktes des Lösungsmittels den Nullwert erreichen würde, so daß die Löslichkeitskurve in diesem idealen Fall die denkbar größte Ausdehnung erlangen und sich vom Schmelzpunkt des Lösungsmittels bis zu seinem eigenen Schmelzpunkte ausdehnen würde.

Arctowski²⁾ zeigte jedoch an HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 , daß deren Löslichkeit in CS_2 bis zu den niedrigsten Temperaturen verschieden blieb und sogar beim Schmelzpunkt des CS_2 (-115°) noch einen bestimmten, wenn auch geringen Wert hat.

Weder er noch Etard haben jedoch die kleine Erstarrungskurve des Lösungsmittels und den eutektischen Punkt bestimmt, welcher notwendig bestehen muß.

Etard hat auch noch einige Löslichkeitsbestimmungen an CuCl_2 gemacht, jedoch nur über eine kleine Temperaturstrecke, so daß wir dieselben übergehen können.

Unter den übrigen Lösungsmitteln, die speziell hinsichtlich der Leitfähigkeit ihrer Lösungen von Salzen untersucht wurden, ist nur die Löslichkeitskurve von KJ in SO_2 in weiter Ausdehnung von Walden und Centnerszwer³⁾ verfolgt worden. Die ausführliche Besprechung gehört hier nicht her, weil bei niedriger Temperatur

¹⁾ Amer. Journ. Science [3] 49, 48 (1895) — ²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 392 (1894) und 11, 272 (1896) — ³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 433 (1903)

als feste Phasen mehrere Verbindungen von KJ mit SO_2 auftreten. Nur wünsche ich an dieser Stelle die Aufmerksamkeit auf einen Punkt zu lenken, der große Analogie hat mit Erscheinungen, die oben bei den wässerigen Salzlösungen besprochen sind. Bei höheren Temperaturen tritt nämlich — wie zu erwarten war — das KJ selbst als feste Phase auf, und seine Löslichkeit ist bei 100° bereits sehr klein.

Da die kritische Temperatur des reinen SO_2 bei 157° liegt, wird also höchst wahrscheinlich auch dort die Löslichkeit sehr klein sein, daß der weitere Verlauf der Lösungskurve des KJ stark von den kritischen Erscheinungen beeinflusst wird¹⁾, ebenso wie oben für die wässerigen Lösungen der Salze ausgesprochen wurde, die in der Nähe der kritischen Temperatur des Wassers noch geringe Löslichkeit zeigen.

Was für diese Lösungen nur vermutet werden konnte, aber wegen der hohen Temperatur und der starken Anfressung des Glases durch Salzlösungen noch nicht beobachtet war, wurde hier bereits konstatiert, daß nämlich Schichtenbildung auftritt. Der genaue Verlauf der Lösungskurve des KJ aufwärts in der Richtung seines Schmelzpunktes ist eben deswegen eine viel versprechende Aufgabe.

Es wäre lohnend, in dieser Richtung mehrere nicht-wässrige Lösungsmittel mit niedrigen kritischen Temperaturen in Untersuchung zu nehmen.

4 Systeme aus zwei Salzen

a) Übersicht der studierten Systeme. Als dritte Gruppe von Systemen, wobei sich aus ihren flüssigen Gemischen die beiden Komponenten fest ausscheiden, führen wir die Systeme aus zwei Salzen an.

Damit ein System zweier Salze als ein System zweier Komponenten aufzufassen sei, müssen sie ein gemeinschaftliches Metall

¹⁾ Die Bestimmungen von Hagenbach und Eversheim (Fußnote S. 117) und die von Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 555 (1902) über die Leitfähigkeit von SO_2 -Lösungen bei der kritischen Temperatur derselben haben diesen Punkt noch nicht ins Auge gefaßt.

oder ein gemeinschaftliches Anion enthalten; sonst würden sie, wie wir später sehen werden, zu den Systemen dreier Komponenten gehören und durch doppelte Umsetzung zwei neue Salze bilden können. Salzpaare mit gemeinschaftlichem Kation oder Anion sind so nahestehende Körper, daß wir dazwischen in flüssigem Zustande von vornherein bedeutende Mischbarkeit erwarten können. Thatsächlich ist noch kein Beispiel bekannt geworden, wobei wegen mangelnder Mischbarkeit Schichtenbildung eintrat. Doch sind die Untersuchungen auf diesem Gebiete noch sehr spärlich.

Eine interessante Reihe qualitativer Versuche zur Orientierung auf diesem wenig systematisch bebauten Felde der Schmelzchemie hat 1881 Schott¹⁾ publiziert. Daraus geht hervor, daß sehr viele in den gewöhnlichen Lösungsmitteln praktisch unlosliche Salze, in geschmolzenen verwandten Salzen bedeutend löslich sind. Er benutzte diese Löslichkeit, um dieselben schön krystallisiert zu bekommen und die Entwicklungsstadien ihrer Krystallbildung zu studieren.

Er konstatierte die Löslichkeit von:

AgCl , PbCl_2 in NaCl ,

CaF_2 , CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ in CaCl_2 ,

BaO , BaCO_3 , BaSO_4 in BaCl_2 ,

PbSO_4 in PbCl_2 ,

CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 in Na_2CO_3 ,

CaO , CaSO_4 , CaCO_3 in CaN_2O_6 ,

BaO , BaCO_3 in BaN_2O_6 ,

BaN_2O_6 , K_2CrO_4 , K_2SO_4 in KNO_3 ,

AgCl in AgNO_3 .

Bei diesen Versuchen fand er ganz allgemein eine deutliche Erniedrigung der Erstarrungspunkte.

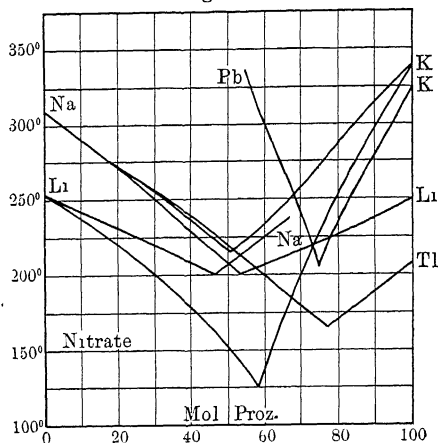
Die Löslichkeit von CaO und SrO in ihren Nitraten wurde

¹⁾ Dr O Schott, Beiträge zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Die Mehrheit der beschriebenen Versuche beziehen sich jedoch auf Salzpaare, die doppelte Umsetzung geben können

von Brügelmann¹⁾ sogar zu einer Methode ausgearbeitet, um die alkalischen Erden in großen und schönen Krystallen zu bekommen, während Poulenc²⁾ mehrere Fluoride auf ähnliche Weise durch Lösung in Alkalichloriden oder -fluoriden krystallisiert bekam.

Gelegentlich seiner elektrolytischen Untersuchungen fand dann Lorenz³⁾ die Mischbarkeit in allen Verhältnissen von geschmolzenem ZnCl_2 mit den geschmolzenen Chloriden der Alkalimetalle, der alkalischen Erdmetalle und von Cd, Pb, Cu, Ag.

Fig. 94



Dass bei der gegenseitigen Lösung von Salzen auch der Schmelzpunkt erniedrigt werden kann war eine altbekannte Sache. Der erste Fall, worin die Schmelzpunktsreihe aller Mischungen studiert wurde scheint die Untersuchung von Schaffgotsch⁴⁾ zu sein, welcher das System $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ studierte.

Darauf ruhte die Sache bis auf Guthrie⁵⁾, der

1884 die Analogie zwischen den Systemen Salz und Wasser, mit denjenigen aus zwei Salzen ins Auge faßte, die Bedeutung der zwei Schmelzkurven richtig erkannte und speciell die Lage der eutektischen Punktes bei vielen Nitratgemischen untersuchte. Von Salzpaare $\text{KNO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gab er ußerdem das Kurvenpaar, das an der Seite des letzteren jedoch nicht zu Ende verfolgt werden konnte, weil das Bleisalz beim Schmelzen sich zersetzt. Diese Zersetzung bleibt wegen der niedrigeren Schmelztemperatur aus, wenn es mit mehr als 10 Proz KNO_3 zusammengeschmolzen wird. Guthrie giebt folgende Daten für die Eutektika, deren Zusammensetzung auf Mol-Proz umgerechnet wurde:

¹⁾ Zeitschr f anorg Chem 10, 415 (1895) — ²⁾ Ann Chim et Phys [7] 2, 5 (1894) — ³⁾ Zeitschr f anorg Chem 10, 92 (1895) — ⁴⁾ Pogg Ann 102, 293 (1857) — ⁵⁾ Philos Magaz [5] 17, 462 (1881)

Komponenten			Eutektikum	
	A	B	Temperatur	Konzentr. in Mol.-Proz. B
320°	KNO ₃	K ₂ SO ₄	300°	1,38
320°	"	K ₂ CrO ₄	295°	1,93
320°	"	Ba(NO ₃) ₂	278°	16,84
320°	"	Sr(NO ₃) ₂	258°	19,00
320°	"	Ca(NO ₃) ₂	251°	25,16
320°	"	Pb(NO ₃) ₂	207°	24,90
305°	NaNO ₃	"	268°	19,15

Vollständige Erstarrungskurven für die Gemische der Nitrats von K, Na, Li wurden von Carveth¹⁾ studiert, für NaNO₃ + LiNO₃ von van Eyk²⁾. Umgerechnet auf Mol.-Proz. sind sie, sowie die Kurven für KNO₃ + Pb(NO₃)₂ von Guthrie in Fig 94 dargestellt.

Die Schmelzpunkte der Gemische sind in folgender Tabelle wiedergegeben, wo die eutektischen Punkte fett gedruckt sind.

TiNO ₃ + NaNO ₃ Proz.	0	20	23,5	40	60	80	90	100
t	208	170	164	202	240	271	289	308
LiNO ₃ + NaNO ₃ Proz.	0	16,9	35,1	44,8	47,0	65,6	76,4	88,0 100
t	253	234	214	206	204	236	259	283 308
LiNO ₃ + KNO ₃ Proz.	0	7,9	25,5	35,7	45,6	56,0	58,0	67,2 79,5 86,0 100
t	253	242	212	188	161	132	129	186 255 290 337
NaNO ₃ + KNO ₃ Proz.	0	8,5	17,4	26,5	35,9	45,7	50,7	55,8 66,2 77,1 88,1 100
t	308	293	276	259	240	224	218	223 248 277 308 337
KNO ₃ + Pb(NO ₃) ₂ Proz.	0	8,6	20,0	24,9	29,7	46,0		
t	320	285	246	207	238	335		

Sehr niedrig liegende eutektische Punkte liefern nach Retgers³⁾ AgNO₃ mit KNO₃ (125°), NH₄NO₃ (97°), TiNO₃ (76°) und AgJ (65°), doch findet hier überdies Doppelsalzbildung statt, so daß diese Systeme hier nicht weiter betrachtet werden. Ebenso findet Erniedrigung statt beim Lösen von AsJ₃ oder SnJ₄ in flüssigem AsBr₃, wiewohl die Schmelzlinien nicht weiter verfolgt wurden. Retgers stellte alle diese leicht flüssigen Gemische

¹⁾ Journ. of Phys. Chem. 2, 209 (1898) — ²⁾ Privatmitteilung —

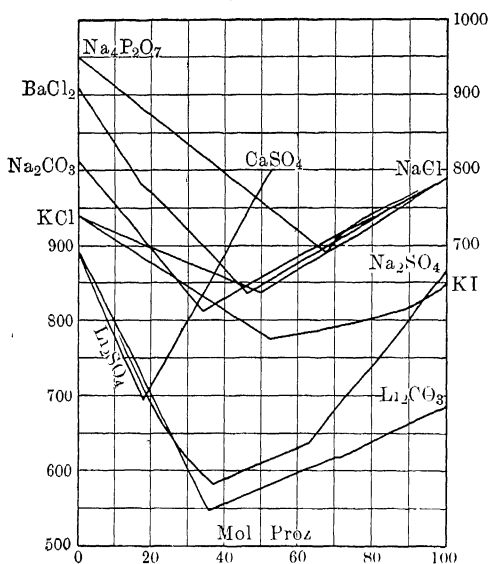
³⁾ Zeitschrift phys. Chem. 5, 451 (1890) und 11, 328 (1893)

sehr schwerer Stoffe zum Zweck der Mineraltrennung oder der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Krystallen dar.

Von hoher schmelzenden Salzgemischen verdanken wir die erste Untersuchung le Chatelier¹⁾. Seine Resultate sind in Fig. 95 dargestellt, wo sich die Temperaturen zur linken Seite auf die Gemische mit Li_2SO_4 , diejenigen zur rechten Seite auf die übrigen beziehen. Die Kurve des BaCl_2 zeigt noch einen Knick, den wir in § 5 besprechen; die Kurve des Na_2SO_4 (im System mit Li_2SO_4) einen solchen, der das Auftreten eines Doppelsalzes andeutet, daher gehört dieses System eigentlich nicht in die jetzt besprochene Klasse.

In jüngster Zeit ist eine ausführliche Untersuchung über hochschmelzende Salzgemische von Ruff²⁾ erschienen, der ebenso

Fig. 95



wie le Chatelier da bei die Temperatur der anfangenden Erstarrung mit dem Thermoelement maß. Wiewohl seine Versuche keine große Genauigkeit aufweisen, hat er durch ihren großen Umfang (er studierte etwa 40 binäre Systeme) einen geschätzten Beitrag zur Ausbreitung unserer Kenntnis dieses lange vernachlässigten Gebietes geliefert. Seine Untersuchung umfaßt

die Systeme aus Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Jodiden und Sulfaten von Li, Rb, Na, K, Ca, Ba, Cd, Pb. Die meisten Systeme enthalten ein gemeinschaftliches Metall, einzelne ein gemeinschaft-

¹⁾ Compt. Rend 118, 350, 710 (1894) Siehe auch Recherches sur la dissolution Annal des Mines. Fevr. 1897 — ²⁾ Berl Ber 36, 2357 (1903)

liches Anion. Ein Teil seiner Resultate ist in den Fig. 96 und 97 dargestellt.

b) Resultate. Betrachten wir die erhaltenen Kurven, so sehen wir, daß einzelne sich als Gerade herausstellen, andere größere oder geringere Abweichung von dieser Richtung sowohl nach oben, als nach unten zeigen. Im allgemeinen ist die Regelmäßigkeit von derselben Ordnung als bei den Systemen zweier Metalle und viel größer als bei den Salzkurven in den Systemen mit Wasser.

Inwieweit die anfängliche Richtung mit der theoretischen Depression übereinstimmt, ist in den meisten Fällen wegen Unbekanntheit der Schmelzwärme nicht bestimmbar.

Was die Möglichkeit der Bildung von festen Lösungen anbetrifft, so ist hierüber bei den angeführten Gemischen fast nichts bekannt. Da jedoch von le Chatelier und Ruff auch mehrere Salzgemische studiert sind, die eine kontinuierliche Schmelzkurve aufweisen, ist die Existenz von Mischkristallen bei sehr hohen

Fig. 96.

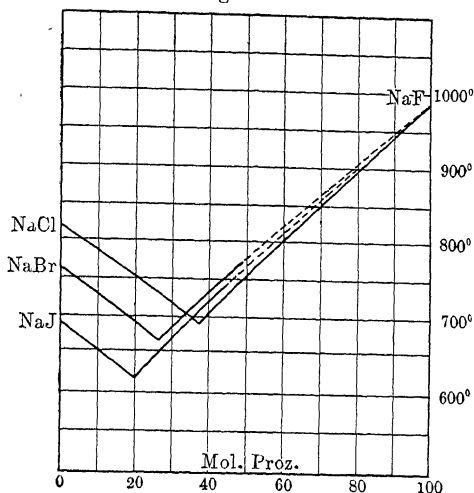
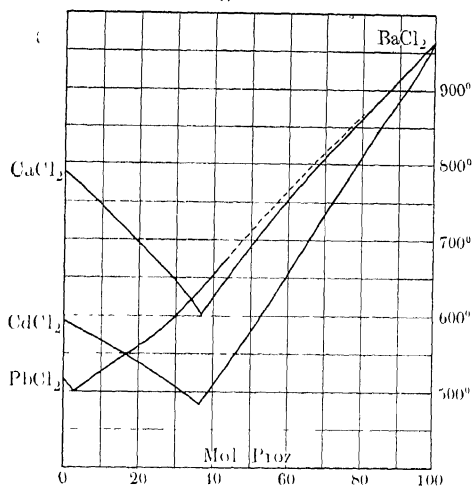


Fig. 97.



Temperaturen sehr gut möglich und also auch vielleicht bei einigen der angeführten Systeme nicht ausgeschlossen, wiewo dabei dann wegen der Existenz zweier Kurven die Reihe nicht kontinuierlich sein kann. Es ist schade, daß man bei diesen Versuchen keine Beobachtungen über die Konzentrationsgrenze bis zu welchen sich der eutektische Punkt als zweiter Erstarrungspunkt auffinden läßt, angestellt hat. Daraus wäre wenigstens eine Andeutung für die Existenz fester Lösungen gefunden. Wie oben bereits bemerkt wurde, wird in diesem Fall die Schmelzpunkterniedrigung geringer als die theoretische.

Bei den Salzgemischen tritt jedoch noch ein neuer Umstand auf, der auf diesen Wert Einfluß ausübt. Es ist nämlich bereits lange bekannt, daß geschmolzene Salze bedeutendes Leitungsvermögen aufweisen, woraus sich nach den jetzigen Ansichten auf ihre Ionisation schließen läßt, über deren Betrag man jedoch im ungewissen ist. Es läßt sich nun aber nach Analogie mit dem Grade der Ionisation in anderen Medien erwarten, daß wenn man nur eine kleine Menge eines zweiten Salzes einem andern beimischt, die Beimischung vollkommen ionisiert sein wird. In diesem Fall soll, wenn dieses Salz zweionig ist, die Depression des Schmelzpunktes des ersten doppelt so groß sein wie die aus seiner Schmelzwärme theoretisch berechnete. Dies läßt sich nun einigermaßen an den Nitraten bestätigen. Betrachten wir daraufhin zuerst in Fig 94 die drei Schmelzkurven für NaNO_3 , mit KNO_3 , LiNO_3 , TlNO_3 als Beimischung.

Die drei Schmelzkurven des NaNO_3 fallen in ihrem Anfang sehr nahe zusammen und weisen dort (nach der Tabelle S. 233) folgende Depressionen für 1 Mol auf 100 Mol auf.

KNO_3 8,5 Mol $15^\circ = 1,76^\circ$ pro Mol.

TlNO_3 10 „ $19^\circ = 1,90^\circ$ „ „

LiNO_3 12 „ $25^\circ = 2,08^\circ$ „ „

Nimmt man für die Schmelzwärme des NaNO_3 den Wert von Person¹⁾ 64,87, so berechnet sich diese Molekulardepression auf

$$\frac{0,02 \times (308 - 273)^2}{85,1 \times 64,87} = 1,22^\circ$$

¹⁾ Ann Chim et Phys [3] 27, 250 (1849)

Die beobachtete Depression ist 1.5 bis 1.7 mal größer, also weniger als zweimal.

Es hat sich jedoch durch Untersuchungen von Hissink¹⁾ herausgestellt, daß NaNO_3 sich aus Gemischen mit KNO_3 nicht rein ausscheidet, sondern in Mischkrystallen mit KNO_3 . Dadurch ist also die Depression verkleinert. Diesen Betrag in Rechnung ziehend, berechnete van Laar²⁾, daß die Anfangsrichtung der Kurve völlig mit der Theorie stimmte, wenn er vollständige Ionisation des gelosten KNO_3 annah. Wären nun TlNO_3 und LiNO_3 in NaNO_3 ebenso wie KNO_3 völlig ionisiert, so konnte das Zusammenfallen des Anfangs der drei NaNO_3 -Kurven nur erklärt werden durch Annahme eines gleichgroßen Gehalts des NaNO_3 an Tl und Li wie an K in der festen Phase. Das nämliche Resultat konnte aber auch ohne feste Lösung durch geringere Ionisation verursacht werden. Es ist hierzwischen nicht zu entscheiden, solange keine Sicherheit besteht, ob und zu welchem Betrag sich Mischkrystalle bei der Erstarrung bilden. Da NaNO_3 mit 15 Mol.-Proz. TlNO_3 noch den eutektischen Punkt zeigt (bei 164°), ist jedenfalls der Gehalt des TlNO_3 in fester Lösung geringer als diese Zahl und also kleiner als derjenige des KNO_3 , welcher bei 218° bereits 24 Mol.-Proz. beträgt.

In zweiter Linie betrachten wir die KNO_3 -Schmelzkurven. Dafür berechnet sich nach Person die Depression bei 1 Mol. auf 100 Mol. auf

$$\frac{0,02 \times (337 + 273)^2}{101 \times 48,9} = 1,5^\circ.$$

Beobachtet wurde für die Beimischung mit

NaNO_3	12 Mol	$29^\circ = 2,4^\circ$ pro Mol
LiNO_3	14 „	$47^\circ = 3,35^\circ$ „ „

Hiernach wäre die Depression durch LiNO_3 sogar etwas mehr als das Doppelte der theoretischen. Doch ist zu bemerken, daß

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 537 (1900) — ²⁾ Lehrb. f. mathem. Chem. 1901, S. 185. Die Kurve für $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$, von Hissink bestimmt, liegt viel höher als die in Fig. 94 verzeichneten (anfängliche Depression nur $0,86^\circ$ pro Mol). Dies stimmt damit, daß NaNO_3 viel mehr AgNO_3 als KNO_3 in fester Lösung aufnimmt. Jedoch konnte van Laar die Kurve mit der Theorie nur durch die Annahme, daß AgNO_3 teilweise ionisiert war, in Übereinstimmung bringen.

die KNO_3 -Kurve bei steigendem Li-Gehalt deutlich konkav zur x -Achse ist, so daß vielleicht der Anfangswert der Depression noch näher an $2 \times 1,5$ kommt und also die vollständige Ionisation des gelosten LiNO_3 bewiesen wurde.

Die höhere Lage der KNO_3 — NaNO_3 -Kurve, auch am Anfang mußte also entweder auf weniger vollständige Ionisation des NaNO_3 , oder auf Bildung von Mischkrystallen des KNO_3 mit NaNO_3 , deuten. Letzteres wurde durch Hissink bewiesen, und van Laar berechnete wieder, daß dieser Gehalt bei Annahme vollständiger Ionisation des NaNO_3 die beobachtete Depression vollständig erklärte. Dasselbe Resultat bekam er für die KNO_3 -Kurve mit TlNO_3 , welche noch höher liegt (anfängliche Depression = $1,8^\circ$ pro Mol.) und also noch stärkeren Gehalt an TlNO_3 in den Mischkrystallen erheischt, wie auch von van Eyk gefunden wurde.

Da die Schmelzwärmen für LiNO_3 und TlNO_3 nicht bekannt sind, lassen sich für ihre Kurven keine Besprechungen ausführen. Nur einige qualitative Schlüsse sind möglich. So hat in Fig. 94 die LiNO_3 -Kurve für KNO_3 eine viel niedrigere Lage wie die für NaNO_3 . Weil nun auch die KNO_3 -Kurve für LiNO_3 die niedrigste Lage hat, ist es wahrscheinlich, daß diese beiden Salze sich aus ihren gemischten Schmelzen rein ausscheiden. Dagegen werden LiNO_3 und NaNO_3 gegenseitig Mischkrystalle bilden.

So liegt noch die TlNO_3 -Kurve für KNO_3 , nach van Eyk viel höher als die für NaNO_3 in Fig. 94, daher muß wohl TlNO_3 mit letzterem Salz entweder keine oder nur in geringerem Maße Mischkrystalle bilden. Van Eyk fand auch bei 4 Proz. NaNO_3 noch den eutektischen Punkt, also war der Gehalt an NaNO_3 in fester Lösung bei dieser Temperatur jedenfalls kleiner.

Ebenso wurde man aus den Kurven Fig. 95 und 97 auf die Wahrscheinlichkeit schließen, daß KCl mit NaCl und nicht mit KJ ; BaCl_2 mit CaCl_2 und PbCl_2 , aber nicht mit CdCl_2 Mischkrystalle bildet.

Viele der Kurven, welche in ihrem Anfang zusammenfallen, laufen bei größerer Konzentration der beigemischten Salze auseinander. Ausser den S. 183 bis 186 genannten Ursachen kommt hier dazu noch die gegenseitige Beeinflussung der Ionisation der beiden Salze, wenn die Konzentration der Beimischung größer wird. Eine ausgearbeitete theoretische Übersicht über diesen Gegenstand und über ihren Einfluss auf die Lage der Schmelzkurve besteht noch nicht, und Anwendung derselben ist unmöglich, solange nicht weitere Kenntnisse über die Ionisationskonstanten der betrachteten Salze erworben sind.

Es ist daher gegenwärtig über den abweichenden Verlauf vieler Kurven bei größerer Entfernung von den Achsen nichts Bestimmtes zu sagen.

Bei unregelmässiger Lage der Schmelzkurven lässt sich denn auch über die Lage des eutektischen Punktes nichts voraussagen (Fig. 94 und 97). Vergleicht man aber die Gemische eines Salzes mit einer Reihe anderer, und stellt es sich heraus, dass die Schmelzkurven des ersten Salzes in diesen verschiedenen Systemen sich nahezu decken, so hat man wieder sehr allgemein, ebenso wie früher bei den Legierungen, die Regel, dass der eutektische Punkt desto niedriger und der Gehalt des zweiten Salzes im Eutektikum desto größer ist, je niedriger sein Schmelzpunkt¹⁾

Eine derartige Sachlage findet man in Fig. 94, 95 und 96 bei den Kurven für NaNO_3 , Li_2SO_4 , NaCl , NaF . Dieselbe Anordnung der eutektischen Punkte fand Ruff auch bei den Systemen aus KF mit KCl , KBr , KJ , BaF_2 mit BaCl_2 , BaBr_2 , BaJ_2 , CaF_2 mit CaCl_2 , CaBr_2 , CaJ_2 , K_2SO_4 mit KCl , KJ , Na_2SO_4 mit NaCl , NaBr . Diese Regelmässigkeit kann natürlich nur bestehen, wenn auch die Kurven der zweiten Komponente nicht zu starken Richtungsunterschied zeigen. Dies nun scheint bei den Salzen der Fall zu sein. Bei der Mehrzahl bewegt sich die Molekulardepression zwischen 2.5° und 5° .

Es ist daher bei den Salzgemischen ganz gut möglich, Depressionen von 500° zu bekommen, wenn nur der Schmelzpunkt

¹⁾ Einfache Beziehungen, wie sie Ruff zu finden gemeint hat, sind aufserst unwahrscheinlich.

des zweiten Salzes nicht zu hoch liegt. Die extremsten Fälle fand Ruff bei BaF_2 (1280°), dessen Eutektikum mit BaJ_2 bei 66° und bei CaF_2 (1330°), dessen Eutektikum mit CaJ_2 bei 620° liegt.

c) Anwendungen. Diese Erniedrigungen sind mehrmals benutzt, um die elektrolytische Abscheidung von Metallen zu erleichtern. So wandte Matthiessen¹⁾ bereits 1855 ein Gemisch von $2 \text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2$ zur Bereitung von Ca an. Da Ruff²⁾ fand, daß hierbei Sr-haltiges Metall entsteht, kam er zu der Untersuchung der Schmelzpunkte der Ca-Salze und fand $\text{CaCl}_2 + \text{CaF}_2$ vorzüglich geeignet zur elektrolytischen Bereitung des Calciums.

Ebenso hat man die Elektrolyse des Li³⁾ aus LiCl zu erleichtern gewußt durch Mischung mit KCl. Der Erstarrungspunkt des LiCl (610°) wird durch 0,57 KCl auf 450° erniedrigt. Bei dieser Temperatur reagiert das entstandene Li nicht mehr mit LiCl unter Bildung von Li_2Cl , und überdies sinkt der Erstarrungspunkt der Schmelze noch durch den Fortgang der Elektrolyse, weil man sich dadurch zum eutektischen Punkte hin bewegt.

Eine andere Anwendung der Schmelzpunkterniedrigung findet sich in den nach Seger⁴⁾ genannten Kegeln, welche, aus Mischungen von Kaolin mit anderen Silikaten, Quarz, Borsäure und Bleioxyd angefertigt, in 60 Nummern eine Temperaturskala von 590° bis 1890° durch ihr Zusammenschmelzen angeben können und für die Messung von Ofentemperaturen vielfache Verwendung gefunden haben. Ob die Temperaturen ihres Zusammenschmelzens eutektische Temperaturen darstellen, ist jedoch nicht bekannt.

d) Erstarrung der Eruptivgesteine. Die allgemeinen Gesetze der Erstarrung binärer Gemische, speciell die Resultate der an den binären Salzgemischen angestellten Versuche, ermöglichen einige für die Geologie interessante Schlussfolgerungen.

Der alte Streit zwischen Plutonisten und Neptunisten hat sich im Laufe des vorigen Jahrhunderts mehr und mehr zu

¹⁾ Liebigs Ann 93, 277 (1855) — ²⁾ Berl Ber 35, 3612 (1902) —

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem 1898, S 158 — ⁴⁾ Seger, Thonindustrie Zeitung 1885, S 121, 1886, S 135, 229, oder le Chatelier et Boudonard Mesure temp. élevées 1900, S 184

Gunsten ersterer erledigt für die Bildung der Eruptivgesteine, nachdem es Fouqué und Levy, Bourgeois, Meunier, Dölter, Vogt und anderen gelang, eine große Anzahl gesteinsbildender Mineralien und einige Gesteine auf rein feurig-flüssigem Wege nachzubilden.

Wenn jedoch auch allgemein zugegeben wird, daß die Eruptivgesteine als das Erstarrungsprodukt feurig-flüssiger Magmen zu betrachten sind, so herrschen über die Ausscheidungsfolge der Mineralien aus denselben sehr viele streitige Meinungen, welche Zirkel noch 1893¹⁾ zu dem Ausspruch veranlaßten: „Ob es sich hierbei um allgemeine durchgreifende Gesetze handelt, ist noch eine offene Frage, welche eher verneint als bejaht werden zu müssen scheint.“

Die Ursachen liegen einerseits in der großen Kompliziertheit der ursprünglichen Magmen. Vom Standpunkte der Phasenlehre betrachtet, ist die Anzahl Komponenten sehr groß, die Anzahl der sich aus dem Magma abscheidenden festen Phasen nicht weniger. Wir finden da einfache Oxyde (Quarz, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxid), Fluorcalcium, Sulfide, Doppelverbindungen von Oxyden oder Sulfiden, verwickelte Verbindungen, wie die meisten Silikate. Einige derselben treten in festen Verhältnissen auf, andere bilden in großem Maßstabe Mischkrystalle, und viele dieser Phasen treten als Konglomerate auf, die auf eine gleichzeitige Abscheidung weisen.

Die experimentellen Untersuchungen, sogar einfacherer Systeme, sind bis jetzt nur sehr dürftig und haben erst in der letzten Zeit durch die Möglichkeit genauer Temperaturmessung mit dem Thermoelement und bequemer Regulierung derselben in elektrischen Ofen eine genügende Sicherheit erlangt.

Dennoch sind die Schwierigkeiten sehr groß. Viele Silikate sind nicht dünnflüssig genug, um genaue Bestimmung von Schmelz- oder Erstarrungstemperaturen zu erlauben.

Findet die Erstarrung zu rasch statt, so kann vielerlei Übersättigung eintreten, dadurch die Ausscheidungsfolge und sogar

¹⁾ Lehrbuch der Petrographie I, S. 726

die Art der sich bildenden Mineralien geändert werden und eventuell ein größerer oder kleinerer Teil zu einer glasartigen Masse erstarren, die sich nicht weiter differenziert, und die auch in vielen Eruptivgesteinen gefunden und dort die Glasbas genannt wird.

Bereits über die Zusammensetzung der Magmen gehen verschiedene Ansichten weit auseinander. Während Bunsen¹⁾ in seiner äußerst belangreichen Abhandlung über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildung Islands, deren zwei, die normaltrachytische und die normalpyroxenische, annahm, durch deren Mischung alle vulkanischen Systeme aufzubauen meinte, haben später Untersuchungen sich zu einer stetigen Ausdehnung dieser Anzahl veranlaßt gesehen, so daß Loewinson-Lessing²⁾ bereits zu Haupttypen gelangt.

Weil daneben doch die Meinung vorherrscht, daß alle die Magmen einem Urmagma entstammen, so hat man sich bemüht, allerlei Ursachen für eine Differenzierung des flüssigen Magmas aufzufinden, über die sich bei Loewinson-Lessing eine gute Übersicht findet. Man hat unter anderen auf den Einfluß der Schwere hingewiesen, welche in größeren Massen bestrebt wird, die schwereren Bestandteile in den unteren Schichten anzusameln; 2. auf die von Ludwig und Soret gefundene Konzentrationsänderung in einer Lösung durch ungleiche Temperaturverteilung; 3. auf die Trennung einer homogenen Flüssigkeit durch Abkühlung in zwei oder mehrere Schichten abweichender Zusammensetzung, welche weiter vom Druck affiziert wird.

Es ist ganz unmöglich, sich auch nur eine oberflächliche Idee über die Anwendbarkeit und Bedeutung dieser Faktoren zu bilden. Sogar die Möglichkeit der Schichtenbildung im Magma ist bis jetzt nicht durch Versuche erwiesen und kommt mir wenigstens bei den Silikaten eher unwahrscheinlich vor. Vielleicht muß man für die Erze eine Ausnahme machen.

Näher der Wahrheit scheint mir die Meinung derjenige

¹⁾ Pogg. Annal. 83, 197 (1851) — ²⁾ Studien über Eruptivgesteine. Abdruck aus Compt. Rend. Congrès Géologique von 1897. Petersburg. Stassulewitsch 1899.

Geologen zu kommen, welche die Hauptursache nur in der Krystallisationsdifferentiation suchen. Diese kann ohne Zweifel viel leichter zu großen Differenzen in Zusammensetzung zwischen den ersten und den späteren Ausscheidungen führen, speciell auch durch das Heruntersinken der ersten Krystalle; während die Differenzierung noch starker wird, wenn teilweise Wiederaufschmelzung und Auflösung von Kontaktgesteinen stattgefunden hat.

Was nun die Krystallisation eines bestimmten Magmas anbetrifft, so hat Bunsen¹⁾ zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß man das Magma als eine Lösung betrachten muß, und hat die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß dabei, ebenso wie bei einer wässerigen Lösung, es vom Mischungsverhältnis abhängen wird, ob sich der eine oder andere Bestandteil zuerst ausscheidet. Er wollte damit die irrtümliche Meinung vieler Geologen seiner Zeit widerlegen, daß die Ausscheidungsfolge der Mineralien aus dem Magma dieselbe sein sollte als diejenige ihrer Schmelzpunkte. Er weist darauf hin, daß in den Graniten bald der Quarz vor dem Feldspat, bald in umgekehrter Folge, bald gleichzeitig sich abgesetzt haben.

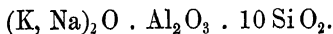
Guthrie präzisiert diesen Gedanken gelegentlich seiner Untersuchungen über eutektische Punkte. Bereits in seiner ersten Abhandlung über Kryohydrate²⁾ kommt er zu der Ansicht, daß auch aus geschmolzenen Magmen sich zuerst bestimmte Mineralien ausscheiden und zuletzt das übrige zusammen zu einem Eutektikum erstarrt. Er kommt hierauf mehrmals zurück, besonders 1884 am Ende seiner Abhandlung über die Eutektika zweier Salze (siehe oben), wobei er den Glimmer als das Eutektikum der Granite betrachtet.

Mehrere Geologen, besonders Vogt (1884), Lagorio (1887), Teall (1888), Brauns (Chemische Mineralogie 1896) und Loewinson-Lessing (l. c.), haben sich dieser Auffassung angeschlossen und sie geologischen Problemen anzupassen gesucht.

Dabei läuft noch viel Unklarheit unter und eine große Neigung zu verfrühter Generalisierung. So ist Teall geneigt,

¹⁾ Über die Bildung des Granites. Zeitschr. geol. Gesellsch. 13, 61 (1861) — ²⁾ Philos. Magaz. [4] 49, 20 (1875)

als Eutektikum der sauren Gesteine ein Gemisch von 62,05 Proz. Feldspat und 37,95 Proz. Quarz anzusehen. Zirkel bezweifelt die allgemeine Gültigkeit dieser Zusammensetzung. Lagorio sieht die Glasbasis als die erstarrte Mutterlauge an und findet für ihre Zusammensetzung in den sehr sauren Gesteinen etwa:



Bei den Gesteinen mit kleinerem SiO_2 - und größerem oder kleinerem Alkaliegehalt wechseln die Zusammensetzungen der Glasbasis in den verschiedenen Klassen und innerhalb jeder Klasse sehr bedeutend, was auch wohl nicht anders zu erwarten war, und kommen darin auch beträchtliche Mengen $(Ca, Mg)O$ vor.

Lagorio und Loewinson-Lessing halten noch an dem veralteten Begriff fest, daß in einer flüssigen Mischung einige Bestandteile als Lösungsmittel, die anderen als Gelöstes aufgefaßt werden müssen. So meint Loewinson-Lessing¹⁾, daß diejenigen Bestandteile des Magas, welche vorherrschen, als Lösungsmittel betrachtet werden müssen, während Lagorio dafür ein Silikat von der Formel $(K, Na)_2O \cdot 2 SiO_2$ ansieht, ohne daß ich i stande bin, für diesen Ausspruch in seinen Glasbasisanalysen den mindesten Grund zu finden.

Es ist also auch in dieser Hinsicht daran zu erinnern, daß, wie oben vielfach bemerkt wurde, gar kein Grund besteht, um einen oder mehrere Bestandteile dieser flüssigen Phase als Lösungsmittel zu betrachten. Wenn man aber diese Frage aufwirft, um dadurch zu entscheiden, welcher Bestandteil sich aus Mischungen verschiedenen Gehaltes zuerst ausscheidet, dann konnte man die eutektische Mischung einigermaßen als Lösungsmittel betrachten, weil dieselbe den am längsten flüssigen Rest bildet und seine Zusammensetzung die binären Lösungen in zwei Serien teilt, worin die Ausscheidungsfolge die umgekehrte ist. Natürlich ist das alles bei ternären und noch mannigfaltigeren Systemen viel verwickelter und kann erst in den folgenden Heften dieses Buches auseinandergesetzt werden.

In den letzten Jahren haben sich die Kenntnisse über die

¹⁾ 1 c, S 354 und 395 und Centralbl. Miner. Geol. Pal. 1900, S 290.

Ausscheidungsfolge der Mineralien sehr vermehrt und einen wichtigen Beitrag geliefert, um die Giltigkeit der theoretischen Ansichten auch auf diesem Gebiete zu beweisen.

Teilweise ist dies hervorgegangen aus Erstarrungsversuchen an kunstlichen Gemischen. So fand Vogt¹⁾ unter anderem die Ausscheidung von Enstatit, Augit, Wollastonit, abhängig vom Verhältnis $\text{MgO} + \text{FeO} : \text{CaO}$ in seiner Silikatschmelze, und so konnte Morozewicz²⁾ in seinem nach großem Maßstab in den Ofen einer Glashütte unternommenen Abkühlungsversuchen, bei wechselnden Verhältnissen von (K_2O , Na_2O , CaO) zu (MgO , FeO), Al_2O_3 und SiO_2 , successive die Ausscheidung von Korund, Sillimanit, Spinell und Cordierit oder Konglomerate derselben beobachten.

Dölter³⁾ hat dagegen eine größere Anzahl Gesteine auf ihre Schmelzpunkte untersucht und dabei den Anfangspunkt der Verflüssigung und die Temperatur der Dunnflussigkeit bestimmt. Es scheint, daß diese Temperaturen, wenigstens bei Granit-, Lava- und Basaltarten meistens nicht mehr als 100° auseinander liegen. Ob seine niedrigsten Temperaturen eutektische Punkte darstellen, bleibt so lange unsicher, als nicht mehrere Gesteine derselben Art, aber mit anderem Mischungsverhältnis ihrer Mineralien untersucht sind.

Die höchsten Temperaturen waren in vielen Fällen jedoch nicht die Endpunkte der volligen Schmelzung. Letztere wurden größeren Wert gehabt haben. Bei diesen Versuchen hatte er auch Gelegenheit zu bemerken, daß nicht unter allen Umständen der am schwersten schmelzbare Bestandteil am längsten besteht. Bei den Graniten z. B. war das der Fall mit dem Quarz, dagegen verschwand in Leucitlava der schwer schmelzbare Leucit früher als Olvin und Augit.

Dadurch wurde auch experimentell die fortwährend wieder auftauchende Ansicht widerlegt, als ob die am schwersten schmelzbaren Mineralien diejenigen sind, welche sich am ersten ausscheiden

¹⁾ Bihang Sv. Akad. Handl. 9, 1 (1884) — ²⁾ Tschermak Miner. Petrog. Mitt. 18, 1 (1899) — ³⁾ Ibidem 20, 210 (1901) und 21, 30 (1902)

Brauns, welcher¹⁾ diese Meinung in Nachfolge von Bunsen kräftig bekämpft und im allgemeinen am weitesten gegangen ist in der Auffassung, daß für die Erstarrung der Schmelzen dieselben Gesetze wie für die der anderen Lösungen gelten, geht jedenfalls zu weit, wenn er die Bedeutung des Schmelzpunktes des betrachteten Minerals gänzlich verneint.

Dies ist wohl eine Folge davon, daß man immer noch nicht genug von der Tatsache durchdrungen ist, daß die Löslichkeitskurve zu gleicher Zeit die Schmelzkurve des betreffenden Bestandteiles ist²⁾.

Die vielen Beispiele, welche bei den besprochenen binären Systemen für den Einfluß der Lage des Schmelzpunktes gegeben sind, zeigen deutlich, daß, je höher der Schmelzpunkt einer Komponente, u so größer im allgemeinen das Gebiet der Konzentrationen wird, woraus sich dieser als erste feste Phase ausscheidet.

Der größte Teil der Unklarheit in vielen geologischen Spekulationen fließt aber aus dem Umstand, daß wir es dort fast nie mit binären, sondern mit viel komplizierteren Systemen zu thun haben. Nur ein äußerst kleiner Teil der Fragen ist also nach dem Schema der Erstarrungen, die zu eutektischen Punkten führen, zu behandeln³⁾.

Daneben müssen die Gesetze, welche für die Erstarrungen von Verbindungen und Mischkrystallen aus binären, ternären und weiteren Gemischen in den letzten Jahren an der Hand der Phasenlehre ausgearbeitet sind, zur Beleuchtung herangezogen werden.

Daß dabei auch der Einfluß des Druckes nicht zu vernachlässigen ist, leuchtet ein, und wir betrachten denselben § 4, VI.

Das Verdienst, zuerst auf die lohnenden Erfolge gewiesen zu haben, welche sich durch Anwendung der damals noch jungen Phasenlehre auf die Geologie erwarten ließen, gebührt van Bem-

¹⁾ Tschermak Miner Petrog Mitt 17, 485 (1898) und Chem Mineral 1896. — ²⁾ Meyerhoffer hat hierauf noch einmal vor kurzem hingewiesen. Zeitschr f Krystall 36, 593 (1902) — ³⁾ So ist der Streit zwischen Becke und Brauns, Tschermak 17, 97 und 485 (1898) über den Einfluß der Schmelzpunkte von Feldspaten, nach den später zu erörternden Gesetzen für die Erstarrung von Mischkrystallen, gegenstandslos

melen, welcher in seiner Rektoratsrede vom 8. Februar 1889, zu Leiden gehalten, ausführlich diese Frage berührt hat. Erst jetzt beginnt diese Meinung Anklang zu finden.

5. Systeme aus zwei Nichtleitern.

Als fünfte und letzte Kategorie betrachten wir die Systeme aus zwei Nichtleitern, insofern dieselben nicht bereits in der ersten Kategorie (S. 212 u. f.) betrachtet sind. Sie umfaßt eine außerordentlich große Menge Systeme, da die meisten organischen Körper dazu gehören. Die strenge Trennung von den vorigen ist jedoch nicht ausführbar, da zwei Körper, die jede für sich Nichtleiter sind, in ihren Gemischen Leitungsvermögen zeigen können, und es jetzt noch einigermaßen ungewiß ist, ob man die äußerst geringe Leitfähigkeit vieler organischer und anorganischer Körper, die nicht zu den ausgesprochenen Salzen gehören, als Beweis für eine geringe Ionisation ansehen will, wie Walden¹⁾ vor kurzem betonte. Denn die Vereinigung aller Systeme aus Nichtleitern zu einer Kategorie geschieht eben aus dem Grunde, daß bei Abwesenheit der Ionisation in den flüssigen Gemischen nur noch von einfachen, mehrfachen oder verbundenen Molekeln die Rede sein kann, so daß diese Systeme im allgemeinen eine einfachere Konstitution aufweisen und also auch am meisten Gelegenheit bieten, Gesetzmäßigkeiten in den Schmelzkurven zum Vorschein treten zu lassen. In dieser Hinsicht schließt diese Kategorie sich an die erste an.

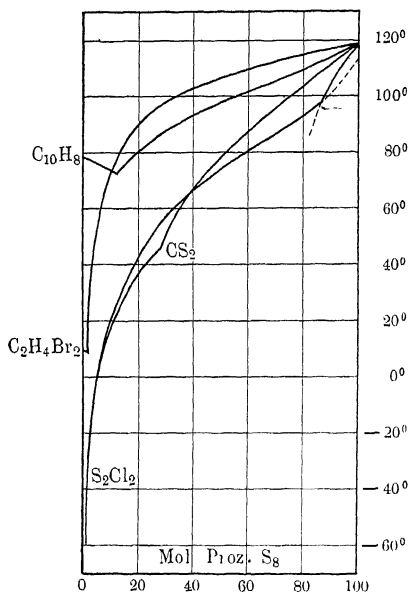
a) Anorganische Stoffe. Es bestehen meistens nur einige Andeutungen über die Löslichkeit der Metalloide in den Chloriden Bromiden u. s. w.) oder Oxychloriden (Bromiden u. s. w.) derselben oder anderer Metalloide oder dieser Verbindungen in einander. Retgers hat dieses Gebiet oberflächlich gestreift, als er seine (S. 233 angeführten) Untersuchungen zur Auffindung schwerer Flüssigkeiten anstellte.

Systeme, wie AsBr_3 mit AsJ_3 , SnJ_4 , HgJ_2 , gehören in diese Kategorie, wenn diese Mischungen als Nichtleiter betrachtet

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 385 (1903)

werden. Er beobachtete deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes des AsBr_3 , doch wurden die Schmelzkurven und die Lage des dabei vermutlich auftretenden eutektischen Punktes nicht festgestellt. Fände in den Gemischen mit SnJ_4 und HgJ_2 doppelte Umsetzung statt, so gehörten dieselben zu den Systemen dreier Komponenten; doch ist auch dies noch zweifelhaft, denn er sah aus den gesättigten Lösungen sich SnJ_4 und HgJ_2 bei Abkühlung wieder ausscheiden.

Fig. 98.



Das einzige mir bekannte System, wobei die Schmelzkurven in ihrem ganzen Umfang bestimmt wurden, sind die Gemische aus Schwefel und S_2Cl_2 ¹⁾. Die S-kurve ist in Fig. 98 verzeichnet, in der Voraussetzung berechnet, daß der Schwefel als Moleküle S_8 auftritt. Sie kommt sofort zur Besprechung.

b) Anorganische und organische Stoffe. Hier- von sind mehrere Systeme vollständig untersucht. Zuerst mehrere, worin Schwefel die anorganische Substanz ist. So hat van Bylert ²⁾

das System $\text{S} + \text{Naphtalin}$ vollig bestimmt, Étard ³⁾ die Systeme aus Schwefel mit CS_2 und Äthylenbromid. Dieselben sind mit dem obengenannten $\text{S} + \text{S}_2\text{Cl}_2$ in Fig. 98 vereinigt. Alle diese Kurven sind für den Schwefel als S_8 berechnet, während für die

¹⁾ Aten Dissertation, Amsterdam 1903 — ²⁾ Dissertation Amsterdam 1891. Diese Resultate sind nicht übernommen in seiner Abhandlung Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343 (1891) — ³⁾ Annal. de Chim. et Phys. [7] 2, 571 (1894). Die Angaben über Löslichkeit von S in Benzol und Hexan gehören nicht hierher, weil dabei in der Nähe des Schmelzpunktes des Schwefels Bildung einer zweiten flüssigen Schicht auftritt.

anderen Komponenten das normale Molekulargewicht angenommen ist. In Naphtalin ist nach van Bylert und Hertz¹⁾ beim Schmelzpunkt desselben der Schwefel als S_8 gelöst, in CS_2 beim Siedepunkt desselben nach Beckmann²⁾ ebenso. In S_2Cl_2 konnte Aronstein³⁾ keine übereinstimmende Werte beim Siedepunkt (138°) bekommen, doch scheint jedenfalls daraus hervorzugehen, daß der Schwefel bei kleinen Konzentrationen als S_2 gelöst ist.

In $C_2H_4Br_2$ scheint bis jetzt die Molekelgröße des Schwefels nicht bestimmt zu sein.

In folgender Tabelle sind die Mol.-Proz. S_8 und die Temperaturen der Schmelzkurven verzeichnet, wobei die eutektischen Daten fett gedruckt sind.

$C_{10}H_8$		$C_2H_4Br_2$		CS_2			S_2Cl_2		
t	Mol-Proz. S_8	t	Mol-Proz. S_8	t	Mol-Proz. S_8	t	Mol-Proz. S_8	t	Mol.-Proz. S_8
78°	0	9°	0	-116°	0	-80°	0	65,6°	40,24
75,5°	5,3	Eutekt	unb.	Eutekt.	unb.	-81,5°	1,0	78,4°	55,04
73,3°	11,0	9°	1,25	-116°	0,91	-16°	4,2	83,0°	66,7
79,0°	17,7	22°	1,77	-61°	1,09	0°	5,9	95,6°	81,8
84,6°	25,0	40°	3,26	-11°	4,42	17,9°	9,9	103,2°	88,4
89,5°	33,3	50°	4,77	+ 11°	8,44	36,8°	17,1	110,4°	9
99,0°	54,0	72°	9,43	30,5	16,33	55,2°	28,5	119°	10
109,5°	82,0	95°	24,1	40°	21,97				
119°	100	108°	52,4	46°	27,58				
		119°	100	54°	31,33				
				65°	38,55				
				81°	53,34				
				98°	72,97				
				119°	100				

Zu diesen Daten ist folgendes zu bemerken. Die Schmelzpunkte von CS_2 und S_2Cl_2 sind so niedrig, daß dadurch die Schwefelkurve sich bis zu den niedrigsten Konzentrationen ausdehnt und der eutektische Punkt fast mit dem Schmelzpunkt der anderen Komponente des Systems zusammenfällt. Auch bei

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 359 (1890) — ²⁾ Ibid. 5, 80 (1890) —

³⁾ Verhand. Kon. Akad. Wet., Amsterdam 6, 3, 1898. — ⁴⁾ Dieser Punkt stammt von Arctowski. Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 272 (1896)

$C_2H_4Br_2$, wiewohl dessen Schmelzpunkt viel höher liegt, ist dies noch der Fall, weil hier die S-Kurve viel rascher kleine Konzentrationen erreicht.

Arctowski (l. c.) hat durch einzelne Bestimmungen in der Nähe vom Schmelzpunkt des CS_2 die bereits früher (S. 229) besprochene falsche Meinung von Étard widerlegt, daß hier die Löslichkeitskurve der anderen Komponente ein Ende nehmen würde. Dasselbe zeigte er auch noch an Jod, SnJ_4 und Brom. Die gesättigte Lösung des letzteren enthält bei -116° sogar noch 21,8 Mol.-Proz. Br_2 .

Eine andere falsche Meinung von Étard ist, daß beim Siedepunkt des CS_2 ein Knickpunkt in der Schwefelkurve auftreten soll. Wie wir früher bei den wässerigen Salzlösungen besprochen haben (S. 225), kann ein solcher Knickpunkt theoretisch auftreten, nicht beim Siedepunkt des Lösungsmittels, sondern bei demjenigen der gesättigten Lösung, indem von dort an die Löslichkeit unter größerem Druck bestimmt wird. Das wäre hier nach Cossa¹⁾ 55° , während der Knick in der Kurve von Étard bei 47° liegt. Wie wir früher sahen, ist jedoch der zu erwartende Knick in solchen Fällen ganz unbedeutend, so daß er im hiesigen Fall wohl einem Fehler zuzuschreiben ist.

Vergleichen wir nun weiter die verschiedenen Schwefelkurven, so sehen wir sehr wenig Übereinstimmung. Bereits nahe am Schmelzpunkt des Schwefels weichen sie sehr bedeutend von einander ab. Dies kann für einen Teil an fehlerhaften Versuchen liegen, denn nur bei S_2Cl_2 als Lösungsmittel ist darauf geachtet, ob man oberhalb 96° den Schwefel in rhombischer oder monokliner Form hatte, und sind deshalb zwei Kurven gefunden, die sich beim Umwandlungspunkt (96°) aneinander anschließen, worüber weiteres in § 5. Bei den anderen Lösungsmitteln scheint darauf nicht geachtet zu sein. Doch bleibt jedenfalls ein starker Unterschied zwischen den Kurven, der sich im weiteren Verlauf bestätigt. Nur die Schwefelkurven für CS_2 und S_2Cl_2 decken sich ziemlich genau unterhalb 20° , was eher befremdet, weil nach der

¹⁾ Berl Ber, 1, 138 (1868) Er bestimmte Löslichkeiten von -11° bis 55° , welche sehr gut mit denjenigen Étards stimmen

Siedemethode die Formel des Schwefels in CS_2 und S_2Cl_2 , bezw. S_8 und S_2 ist.

Man könnte diese starken Abweichungen dem Umstand zuschreiben, daß die verschiedenen Stoffe, in Schwefel gelöst, auf verschiedene Weise von dem in der Berechnung der Molekelprocente angenommenen Molekulargewicht abwichen. Jedoch ist es wahrscheinlicher, daß die Hauptursache im Schwefel liegt und dieser Stoff in den verschiedenen Gemischen und in dem großen Temperaturintervalle starken Wechsel in Molekulargröße erleidet, wobei vielleicht noch Verbindungen zwischen Schwefel und den anderen Komponenten vorkommen. Auch ist nicht besonders untersucht, ob vielleicht Mischkrystalle entstehen.

Ebenso wie beim Schwefel sind auch beim Jod viele Untersuchungen über die Löslichkeit in organischen Stoffen angestellt. Arctowski hat dieselben wieder bis zu sehr niedrigen Temperaturen fortgesetzt bei CS_2 , CHCl_3 , C_6H_6 und Äther, jedoch in keinem Fall den eutektischen Punkt bestimmt.

Die Kurve für CS_2 sollte nach ihm bis 42° aus einer Aneinanderfolge von sechs Geraden bestehen, was sicher auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Bei keiner dieser Untersuchungen wurde die Kurve weit genug fortgesetzt, um sie in ihrer ganzen Ausdehnung übersehen zu können.

Es ist also gänzlich unbekannt, ob die Jodkurven in der Nähe des Schmelzpunktes dieses Stoffes besser wie beim Schwefel übereinstimmen. Bei niedrigen Temperaturen ist das sicher nicht der Fall, denn die Löslichkeit des Jods nimmt in den von Arctowski benutzten Lösungsmitteln von CS_2 bis Äther bedeutend zu.

Die weitere Untersuchung der mittleren und höheren Teile dieser Jodkurven wurde weitere Anhaltspunkte geben können für die Beurteilung der Zustände dieser Lösungen, da die Untersuchung von verdünnten Lösungen stets zu der Molekulargröße J_2 geführt hat, obwohl die Farbe der Lösungen auf kompliziertere Verhältnisse weist¹⁾. Dabei ist dann natürlich auch stets zu

¹⁾ Siehe die Übersicht bei Beckmann Zeitschr f physik Chem 17, 107 (1895)

untersuchen, ob das Jod sich rein oder als Mischkrysta abscheidet, wie Beckmann (l. c.) beim C_6H_6 fand.

Auch die Löslichkeit von Brom in CS_2 wurde von Arctowski untersucht und war in Vergleich zu derjenigen des Jods sehr viel größer, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

t	Mol.-Proz. J_2	t	Mol.-Proz. Br_2
— 100°	0,09	— 116°	21,8
— 25°	1,03	— 110°	23,3
42°	9,40	— 95°	28,0

Hierin kommt also der Einfluß der Lage des Schmelzpunktes der zweiten Komponente, ebenso wie wir dies in anderen Kategorien binärer Systeme beobachteten, zum Vorschein. Der eutektische Punkt im System $CS_2 + Br_2$ wird also sehr viel niedriger liegen als im System $CS_2 + J_2$, und der Gehalt an CS_2 in der eutektischen Lösung im ersteren Fall viel kleiner sein.

Von anderen hierher gehörigen Systemen sei nur auf Retgers' Untersuchungen¹⁾ über die Löslichkeit von Jod, Schwefel, Iosphor, AsJ_3 , SbJ_3 , HgJ_2 , SnJ_4 in Methylenjodid (Schmelzp. 4°) hingewiesen, um zu zeigen, ein wie großes Feld für Untersuchungen hier noch ungebaut liegt.

c) Organische Stoffe. Begreiflicherweise sind eine große Zahl binärer Systeme unter den organischen Körpern auf ihre Schmelzpunkte untersucht. Bereits 1854 hat Heintz²⁾ ausführlich die Schmelzpunkte der Gemische von Fettsäuren untersucht, die er aus natürlichen Fetten dargestellt hatte. Dies befürhrten ihn zur Erkenntnis, daß sie alle einander den Schmelzpunkt erniedrigen. Stellt man seine Daten graphisch dar, so sieht man, daß die eutektischen Punkte nicht scharf hervortreten. Doch hat er bereits ganz richtig bemerkt, daß das Gemisch, welches bei der tiefsten Temperatur erstarrt, keine chemische Verbindung ist, weil es keiner einfachen Formel entspricht und sich durch keine bestimmte Gestalt unterscheidet. Die Un-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 335 (1893) — ²⁾ Pogg. Ann. 92, 88 (1854).

suchung war auch noch in anderer Hinsicht von Bedeutung, da er durch die Bestimmung aller Schmelzkurven der binären Gemische von Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurostearinsäure erkannte, daß viele andere früher von ihm angenommene Säuren nur Gemische der genannten vier waren.

Nähere Betrachtung der erhaltenen Kurven ist hier jedoch nicht am Platze, weil sich später gezeigt hat¹⁾, daß die beiden ersten Säuren untereinander Mischkrystalle geben; wahrscheinlich also auch wohl die anderen.

Weitere systematische Untersuchungen über die Erstarrung binärer organischer Gemische fangen erst an seit 1884, also nachdem die wahre Bedeutung des eutektischen Punktes bereits klar erkannt war. Jedoch bleiben noch lange mehr oder weniger falsche Vorstellungen vorherrschend.

So sehen Palazzo und Battelli²⁾ und Battelli und Martinetti³⁾ die eutektische Lösung noch als eine molekulare Verbindung an und versuchen, dies durch Bestimmung der Mischungswärme der flüssigen Komponenten und der Schmelzwärmen der erstarrten Gemische⁴⁾ sowohl, wie durch die Volumänderung beim Mischen im flüssigen oder festen Zustande⁵⁾ zu beweisen.

Vignon⁶⁾ untersucht Systeme aus Kohlenwasserstoffen, / und Phenolen je zwei und zwei und findet dabei in vielen eutektische Mischungen, die er als Molekularverbindungen deutet. Der Irrtum geht teilweise daraus hervor, daß er nur sehr wenige und dabei einfache Mischungsverhältnisse untersucht hat.

In einzelnen Beispielen findet er nur eine kontinuierliche Kurve, speziell bei Gemischen, worin Anthracen vorkommt, oder bei Gemischen aus Aminen und Phenolen. Dies wurde jetzt aus der Bildung von Mischkrystallen zu erklären sein. Doch sind seine Versuche zu unvollständig für sichere Schlüsse.

Paternò⁷⁾ will 1894 noch das Minimum des Gefrierpunktes in Gemengen von Paraxylol mit anderen Körpern mit molekularen

¹⁾ de Visser, Rec trav Chim Pays-Bas 17, 182, 346 (1898) — ²⁾ Atti Acc Torino 19, 671 (1884) — ³⁾ Ibid 20, 1058 (1885) — ⁴⁾ Atti Acc Lincei [4] 1, 621, 646 (1885) — ⁵⁾ Ibid [4] 2, 216 (1886) — ⁶⁾ Bull Soc Chim [3] 6, 387, 656 (1891) — ⁷⁾ Atti Acc Lincei (5) 3, II, 175 (1894)

Verhältnissen verknüpfen, wiewohl er die beiden Kurve als Schmelzkurven der Komponenten auffaßt. Auch 1897¹⁾ sehen Paternò und Ampola diesen Gedanken noch zu stützen durch die Ergebnisse einer großen Reihe Untersuchungen über Schmelzkurven von Gemischen, worin hauptsächlich Xylol oder *o*-Cresol die eine Komponente bilden.

Étard hat auch für die Kategorie der organischen Gemische das Verdienst, zuerst sehr vollständige Kurven bestimmt zu haben, indem er als zweite Komponente Stoffe mit äußerst niedrigem Schmelzpunkt nahm, wie CS_2 , CHCl_3 und C_6H_{12} . Doch verfiel er dabei in denselben Fehler, wie bei seinen anderen Versuchen mit dergleichen Lösungsmitteln (S. 250), daß er die Löslichkeitskurve der hoch schmelzenden Substanz im Schmelzpunkte des Lösungsmittels anfangen liefs. Arctowski (l. c., S. 250) berichtigte dies wieder für Triphenylmethan, Naphthalin und Diphenylamin, indem er zeigte, daß deren Löslichkeit bei -115° (Gefrierpunkt von CS_2) noch einen deutlichen Wert hat.

Zu den ersten, welche die Bedeutung der Schmelzkurven organischer Mischungen und des eutektischen Punktes richtig deuteten, gehört Salkowski²⁾, der die Schmelzkurven der Gemische aus Phenyllessigsäure und Hydrozimtsäure bestimmte, um dadurch das Verhältnis beider Säuren in den Fäulnisprodukten von Eiwasserkörpern bestimmen zu können.

Da es unterhalb des Schmelzpunktes der niedrigst schmelzenden Substanz (Hydrozimtsäure) natürlich zwei Mischungen mit demselben Schmelzpunkt giebt, entscheidet er über die Konzentration derselben, indem er untersucht, ob der gefundene Schmelzpunkt durch Zusatz einer kleinen Menge Phenyllessigsäure erhöht oder erniedrigt wird.

Auch Molati³⁾, Pickering⁴⁾, Schroder⁵⁾, Dahms⁶⁾, Tollof⁷⁾, Crompton⁸⁾, Speyers⁹⁾ stellen sich auf den richtigen

¹⁾ Gazz. Chim. 27, 431 (1897) — ²⁾ Berl. Ber. 18, 321 (1885) —

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 649 (1892) — ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 998 (1893) — ⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 419 (1893) — ⁶⁾ Wied. Ann. 54, 486 (1895) und 60, 119 (1897) — ⁷⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 325 (1895). — ⁸⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 327 (1895) — ⁹⁾ Amer. Journ. Sc. 14, 293 (1892).

Standpunkt. Ihre Untersuchungen, wodurch die Schmelzkurven einer sehr großen Anzahl Mischungen organischer Substanzen bis zu den eutektischen Temperaturen bestimmt wurden, bezweckten, entweder die Abweichungen vom Raoult'schen Gesetze festzustellen, die bei größeren Konzentrationen beobachtet werden, und dieselben für Diskussionen über den Molekularzustand dieser Lösungen zu benutzen, oder allgemeine Gesetze für den ganzen Verlauf der Schmelzkurven und dadurch auch für die Lage der eutektischen Punkte zu ermitteln, oder solche Gesetze zu verifizieren.

Daneben giebt es dann noch vielerlei Beobachtungen über gegenseitige Verflüssigung beim Zusammenbringen organischer Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Erscheinung scheint vielfach bei verschiedenen Kampferarten, Menthol, Thymol und Chloralhydrat oder -alkoholat untereinander, sowie mit anderen Substanzen stattzufinden.

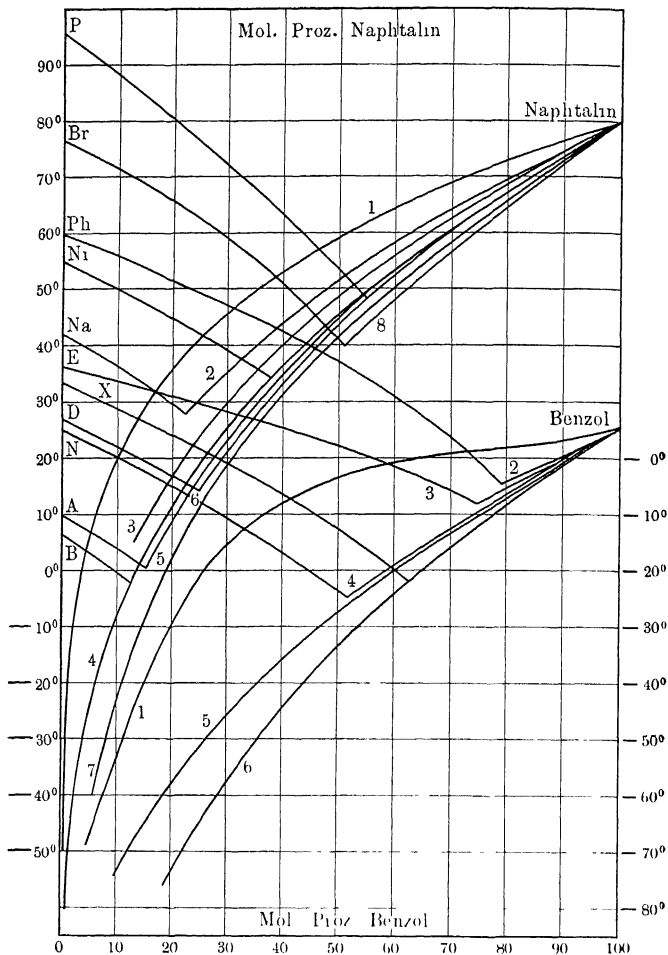
Teilweise haben diese flüssigen Mischungen arzneiliche Verwendung erlangt. Eine Übersicht findet sich bei Schar¹⁾, während Pawlewski²⁾ teilweise die Schmelzpunkte dieser Gemische bestimmte. Die eutektische Temperatur aller dieser Gemische muß also ziemlich niedrig liegen, ist bei Kampfer und Chloralhydrat unterhalb -20° . Da Menthol und Thymol unter den genannten Substanzen die niedrigsten Schmelzpunkte haben, ist es begreiflich, daß eben diese beiden sich auszeichnen zur Verflüssigung anderer Substanzen, mit denen sie mischbar sind. In den meisten Fällen geschieht diese Verflüssigung unter Wärmeabsorption, ebenso wie bei der Darstellung eutektischer Gemische in den anderen besprochenen Gruppen der Fall war. Nur bei Thymol mit Chloralhydrat oder -alkoholat trat Temperaturerhöhung beim Schmelzen ein, es hat sich also dabei wohl eine Verbindung

¹⁾ Archiv der Pharm. 233, 5 (1895) Nach einer späteren Mitteilung, Chemiker-Zeit 27, 544 (1903) löst Chloralhydrat oder eine konzentrierte wässrige oder alkoholische Lösung desselben die verschiedenartigsten organischen Substanzen, wie Alkaloide, Glykoside, Harze, Öle, Fette, Farbstoffe — ²⁾ Anz Akad Wiss Krakau, Mai 1893, referiert bei Roloff (l. c.)

ebildet, die sich bei weiterer Abkühlung ausscheiden würde. Dies verdient nähere Untersuchung.

Was nun die große Reihe der Systeme betrifft, für die durch die bereits genannten Beobachter die völligen Schmelzkurven be-

Fig. 99.

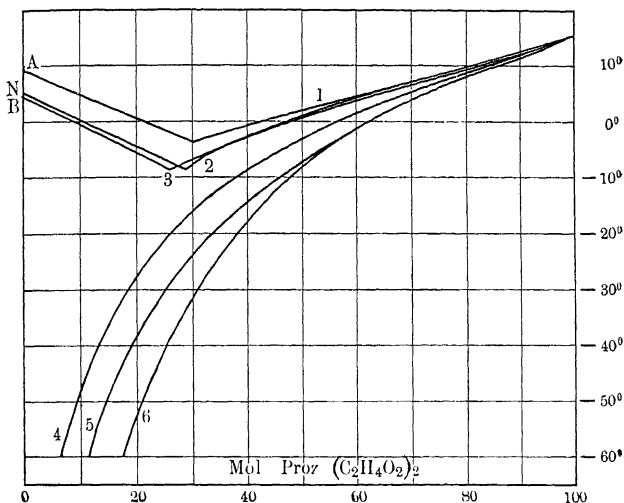


stimmt wurden, so ist es zur Erreichung allgemeiner Gesichtspunkte angemessen, wieder ebenso wie bei den zuvor besprochenen

Gruppen, diejenigen Systeme miteinander zu vergleichen, die eine Komponente gemein haben.

Miolati, Dahms, Roloff und Schröder hatten dies bereits für ihre eigenen Untersuchungen getan — Schröder ebenso für einige Systeme von Étard —, um dadurch die Schmelzkurven einer Komponente auch bei grossen Konzentrationen allerlei anderer Substanzen, die als zweite Komponente angewandt wurden, zu übersehen. Sie haben dabei die Konzentration bereits dargestellt in Molekeln auf 100 Mol. der beiden Komponenten, ebenso wie oben stets von mir getan wurde.

Fig. 100.



Ich habe aus den gesamten Untersuchungen diejenigen als Beispiele gewählt, wofür eine grosse Zahl Kurven bekannt sind, und darunter mehrere, die sich über eine sehr grosse Strecke der Konzentrationen ausdehnen, sodass eventuelle Übereinstimmungen oder Abweichungen am deutlichsten hervortreten können.

Dabei habe ich auch Kurven von Pickering aufgenommen. Derselbe hatte die Konzentration seiner Lösungen auf 100 Mol. des Lösungsmittels angegeben und bekam dadurch Schmelzkurven, die meist bedeutend zur Abscissenachse konvex waren. Nach Umrechnung auf 100 Mol. Lösung werden sie meist konkav. Auch

einzelne Daten von Battelli und von Paternò wurden auf Mol.-Proz. u. gerechnet.

In Fig. 99 (a. S. 256) finden sich die Schmelzkurven für mehrere Systeme, worin entweder Naphtalin oder Benzol die eine Komponente bilden, in Fig. 100 (a. v. S.) ebenso für Essigsäure.

Systeme mit Naphtalin¹⁾.

Kurve	Zweite Komponente	Andeutung	Beobachter
1	Hexan	—	Étard
2	Naphtylamin . .	Na	Battelli
3	Tetrachlorkohlenstoff	—	Schroder
4	Schwefelkohlenstoff .	—	Étard
4	Benzol	B	Schroder-Pickering
4	Nitronaphtalin	N ₁	Battelli
5	Athylenbromid	A	Dahms
5	Chlorbenzol	—	Schroder
6	Diphenylmethan . . .	D	Miolati
6	Phenanthren	P	"
7	Chloroform	—	Étard
8	Bromkampfer	Br	Battelli

Systeme mit Benzol.

Kurve	Zweite Komponente	Andeutung	Beobachter
1	Methylalkohol . . .	—	Pickering
2	Phenol	Ph	Dahms
3	Essigsäure	E	" - Pickering
4	Nitrobenzol	N	"
5	Schwefelkohlenstoff	—	Pickering
6	Ather	—	"
6	p-Xylol	X	Paternò

Systeme mit Essigsäure

Kurve	Zweite Komponente	Andeutung	Beobachter
1	Athylenbromid . . .	A	Dahms
2	Nitrobenzol	N	"
3	Benzol	B	"
4	Essigsäureanhydrid	—	Pickering
5	Ather	—	"
6	Methylalkohol . . .	—	"

¹⁾ Die Temperaturangaben für diese Systeme befinden sich zur linken Seite der Figur, diejenige für die Systeme mit Benzol zur rechten Seite.

Betrachten wir jetzt zuerst die Naphtalinkurven, so haben sie den gemeinschaftlichen Charakter, daß sie konkav zur Abscissenachse sind. Die molekulare Erniedrigung des Schmelzpunktes des Naphtalins wird also mit steigender Konzentration der zugefügten zweiten Komponente stets größer. Diese Lage findet sich auch bei vielen Kurven der zweiten Komponente mehr oder weniger deutlich wieder, und ebenso bei vielen anderen nicht aufgenommenen Kurven. Die Kurven 4 bis 7, welche für acht verschiedene Zusätze gelten, liegen über eine sehr große Strecke einander sehr nahe und ihre Anfangsrichtung stimmt mit dem theoretischen Wert der Depression des Schmelzpunktes des Naphtalins überein. Die anderen weichen mehr oder weniger ab, am meisten die Hexankurve von Étard, die viel zu hoch liegt. Diejenigen Kurven, welche sich über eine große Strecke ausdehnen, weil der Erstarrungspunkt der zweiten Komponente sehr niedrig liegt, nähern sich zuletzt wieder einander, weil sie alle schließlich sehr nahe der zweiten Vertikalachse kommen.

Über die Ursachen der Abweichungen in den mittleren Teilen ist im allgemeinen wenig bekannt. Nur Battelli hat durch die Bestimmung von Mischungs- und Erstarrungswärmen die Möglichkeit geschaffen, seine Kurven einer näheren Betrachtung (s. § 4, V., 4) zu unterwerfen. In keinem einzigen Beispiel ist konstatiert, ob sich reines Naphtalin oder Mischkrystalle ausscheiden. Bei der Berechnung der Konzentration ist für alle Substanzen ebenso wie für Naphtalin das normale Molekulargewicht angenommen. Ein Teil der Abweichungen zur linken Seite wäre einer Bildung von associerten Molekeln der zugefügten Komponente zuzuschreiben.

Die Systeme, worin Benzol die gemeinschaftliche Komponente bildet, zeigen für die Kurven 2 bis 6 im Anfang eine gute Übereinstimmung. Ihre Richtung stimmt dann auch mit der theoretischen Depression für das Benzol. Im Gegensatz zu den Naphtalinkurven wird aber bei wachsender Konzentration die molekulare Erniedrigung zuerst kleiner, deshalb laufen die Kurven konvex zur Abscissenachse, erst bei etwa 20 Proz. nimmt die

Erniedrigung wieder zu, haben die Kurven also einen Wendepunkt und werden in der Folge konkav¹⁾).

Die Übereinstimmung bei den Kurven 2 und 3 wird nur dann erhalten, wenn man Phenol und Essigsäure bimolekular in Rechnung bringt²⁾. Die Kurven 5 und 6 sind wieder sehr weit fortgesetzt. Zwischen diesen liegen auch noch die Kurven für Pyridin und Methylamin nach Pickering und für Äthylbromid nach Dahms. Es giebt also auch beim Benzol ein ähnliches Kurvenbüschel, wie bei Naphtalin, für eine größere Anzahl zugefügter Substanzen, wobei die Annäherung ziemlich gut ist event. unter Annahme von Doppelmolekeln für einzelne dieser Substanzen.

Die Kurve 1, welche die Erstarrungspunkte des Benzols in seinen Mischungen mit Methylalkohol darstellt, ist jedoch sehr abweichend (und fast dieselbe Lage haben die Kurven für die Mischungen mit Äthyl- und Propylalkohol nach Pickering), wiewohl sie auch für Molekeln $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ berechnet wurde. Sogar der Anfang stimmt nicht. Durch Annahme noch größerer Komplexe wäre die Kurve mehr nach rechts zu verschieben. Auch hier ist die Frage offen, ob sich nicht Mischkrystalle bilden.

Eine derartig starke Abweichung findet sich bei Schröder in den Kurven für p-Dibrombenzol in seinen Mischungen mit Alkoholen.

In Fig. 100 ist bei der Darstellung aller Kurven die Essigsäure immer als Doppelmolekel, die anderen Substanzen als einfache berechnet. Nur unter dieser Annahme fallen die Essigsäurekurven über eine größere Strecke zusammen³⁾. Die Richtung dieser Kurven bleibt fast gerade bei 1 bis 3, während 4 bis 6 wieder stark konkav zur Abscissenachse werden. Dadurch weichen sie bei größerer Konzentration der zugefügten Komponente stark auseinander. (Nahme man für Methylalkohol auch

¹⁾ Dasselbe findet sich in ein paar Diphenylaminkurven von Étard — ²⁾ Ebenso bekommt man für die p-Xylolkurven von Pateinò die Anfangsrichtung, wenn man gelöstes Phenol, Essigsäure und Trimethylcarbinol bimolekular berechnet. — ³⁾ Ebenso steht es bei den Phenolkurven nach Dahms in den Gemischen mit Benzol, Äthylbromid und Nitrobenzol, wenn man Phenol bimolekular nimmt

Association an, so wäre die Abweichung noch stärker.) Sehr starke Abweichungen, fast von Anfang an, fand Dahms bei Mentholkurven in Gemischen mit Benzol, Nitrobenzol und Äthylbromid. Es finden hier also wohl komplizierte Verhältnisse im flüssigen Zustande statt, wenn sich keine Mischkrystalle ausscheiden.

Von anderen vereinzelt Kurven will ich noch hervorheben, daß nach Kuriloff¹⁾ die Kurven des β -Naphtols und des β -Naphtolpikrats in Gemischen mit Benzol und nach Hollmann²⁾ die Kurve für Paraldehyd in Gemischen mit Acetaldehyd Beispiele von Kurven sind, die sich sehr weit bis zur zweiten Achse ausdehnen und fast asymptotisch derselben nähern, weshalb auch der eutektische Punkt in beiden Fällen sehr nahe mit dem Schmelzpunkte des Benzols oder des Acetaldehyds zusammenfällt.

Was die Lage des eutektischen Punktes anbetrifft, so lehren die Figuren 99 und 100, daß, ebenso wie in den früher betrachteten Kategorien, im allgemeinen bei einer Serie Systeme, worin die eine Komponente dieselbe bleibt, die eutektische Temperatur um so niedriger liegt, je niedriger die Erstarrungstemperatur der zweiten Komponente. Auch ist ziemlich allgemein der Gehalt der ersten Komponente um so kleiner, je niedriger die Lage des eutektischen Punktes. Jedoch würde diese Angabe allgemeine Gültigkeit nur dann haben, wenn alle Kurven der ersten Komponente genau zusammenfielen und alle Kurven der zweiten Komponente parallel waren. Aus derselben Ursache braucht die Lage des eutektischen Punktes nicht bei der Konzentration 50 Proz. zu sein, wenn die Schmelzpunkte der beiden Komponenten gleich sind, wiewohl bisweilen die Annäherung daran groß ist.

d) Isomere Körper. Schließlich lohnt es sich noch, besonders die Verhältnisse bei organischen Körpern zu betrachten, die isomer sind. Hierzu können alle diejenigen Arten der Isomerie gerechnet werden, wobei im flüssigen Zustande die beiden Körper verschieden sind, denn nur in diesem Falle sind die beiden Körper als zwei

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 683 und 24, 443 (1897) — ²⁾ Ebenda 43, 129 (1903)

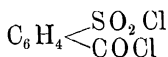
Komponenten anzusehen, wie wir am Ende des zweiten Buches besonders erörtern werden.

Es gehören hierzu also Polymerie, Struktur- und Ortsisomerie, geometrische und optische Isomerie.

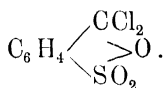
Untersuchungen über die Schmelzkurven organischer Körper mit ihren Polymeren fehlen fast völlig. Nur beim Acetaldehyd sind neuerdings die Schmelzkurven der Gemische mit Paraldehyd bestimmt, die bereits angeführt wurden. Die beiden Kurven enden in einem eutektischen Punkt.

Dasselbe wird voraussichtlich wohl meistens der Fall sein, da weder Verbindungen noch Mischkrystalle in derartigen Systemen wahrscheinlich sind. Die Untersuchung von Hollmann hat sich weiter auf die Umwandlung von Acet- und Paraldehyd ineinander bei Zufügung von Katalysatoren gerichtet und dabei hat sich gezeigt, wie die Kenntnis der Schmelzkurven die Deutung dieser Erscheinungen erleichtert. Auf diese Seite der Untersuchung gehen wir jetzt nicht weiter ein, sondern betrachten dieselbe am Schluß des zweiten Buches, wo diejenigen binären Systeme behandelt werden, die unter Umständen in ein System einer Komponente übergehen.

Von strukturisomeren Körpern waren mir keine bekannt, bei denen die Schmelzkurven der Gemische studiert waren. Mitschkin¹⁾ hat jedoch auf meine Veranlassung für die isomeren Chloride der o-Sulfobenzoesäure ein solches studiert. Remsen²⁾ hatte bei der Bereitung desselben ein Gemisch zweier Isomeren erhalten, von denen das symmetrische bei 79° schmolz:



und das unsymmetrische bei 22°:



Wiewohl nun letzteres seinen Schmelzpunkt durch Umkristalli-

¹⁾ Berl. Ber. 36 (1903) — ²⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 347 (1895) und 18, 791 (1896)

sieren aus Petroläther nicht änderte, gelang es List¹⁾ doch nachzuweisen, daß dasselbe auch noch ein Gemenge von symmetrischem und unsymmetrischem Chlorid war, welches letztere in reinem Zustande bei etwa 40° schmilzt. Es war nun einigermaßen wunderbar, wie Remsen das Chlorid von 22° für einheitlich halten können. Die Untersuchung der Schmelzkurven der Gemische der beiden von List bereiteten Chloride erwies nun, daß wir hier zwei Kurven bekommen, die sich in einem eutektischen Punkt begegnen, welcher bei 20° liegt und einer Mischung von 36 Proz. symmetrischem und 64 Proz. asymmetrischem Chlorid entspricht. Diese Zusammensetzung stimmt mit derjenigen, welche List dem Chlorid von 22° zugeschrieben hatte, völlig überein. „Es hat also Remsen beim Umkrystallisieren immer ein Gemisch der beiden Chloride bekommen, die der eutektischen Mischung entsprach. Dies ist sehr leicht möglich, wenn die Temperatur des Umkrystallisierens nahe bei der eutektischen liegt und sich das Verhältnis der beiden Körper in gesättigter Lösung wenig mit der Temperatur ändert. Dazu muß dann noch kommen, daß die beiden Krystallarten sich — wie hier der Fall ist — wenig unterscheiden, so daß man ihre mangelnde Einheitlichkeit nicht mit dem Auge erkennen kann. Es ist nicht unmöglich, daß mehrere organische Isomere sich bei näherer Untersuchung als nicht einheitlich erweisen werden.

Ein Beispiel dafür lieferte vor kurzem Michael, dessen Isozimmtsäure sich als ein ziemlich konstant auftretendes Gemisch von Allo- und Hydrozimmtsäure entpuppte²⁾.

Wie sehr die einfachen Kenntnisse der Erstarrungsverhältnisse binärer Systeme auch in der organischen Chemie von großem Nutzen sein können, hat in den letzten Jahren Holleman³⁾ gezeigt, indem er die Schmelzkurven als Mittel benutzte, um quantitativ die Mengen der Isomeren festzustellen, welche bei Nitrierung von Halogenbenzolen, Halogenbenzoesäure oder

¹⁾ Berl Ber 31, 1648 (1898) Bei Destillation unter 20 mm Druck wird nämlich nur das symmetrische Chlorid zersetzt — ²⁾ Berl Ber 36, 900 (1903) — ³⁾ Rec Trav Chim Pays-Bas 19, 188, 364 (1900), 20, 206, 352 (1901) und 22, 263 (1903).

Nitroanisolen unter verschiedenen Bedingungen entstehen. Störung ist diese Methode natürlich nur anwendbar, wenn sich nur zwei Isomere bilden.

Jedoch hat er auch bei geringer Menge eines dritten Isomeren mit Erfolg die Methode benutzt, indem er dann bei einer Temperatur, welche wenig oberhalb der eutektischen Temperatur der zwei Hauptbestandteile lag, die Beimischung mit einem Teile dieser beiden absaugte und darin die Menge des dritten Isomeren mittels der Dichte bestimmte¹⁾. Es kann diese Methode ausgedehnte Anwendung finden, wenn die organischen Chemiker sich mehr der quantitativen Seite der organischen Reaktionen widmen. Die Kurven, welche Holleman bestimmte, geben zu keiner besonderen Bemerkung Veranlassung, weil die Anzahl der betrachteten Isomeren noch gering war.

Ein erster Versuch, den Einfluß der Ortsisomerie auf die Lage der Schmelzkurven klarzulegen, findet sich in einer neueren Arbeit von Jäger²⁾. Derselbe untersuchte die Tribromtoluene, von denen es sechs Isomere giebt, welche folgende Schmelzpunkte aufweisen:

Nr.	Struktur 1 = CH ₃	Schmelzpunkt
1	1245	113,0°
2	1345	90,5°
3	1246	68,5°
4	1236	60,5°
5	1235	52,5°
6	1234	50,0°

Es sind hier also 15 binäre Systeme möglich, deren Schmelzkurven (also 30) alle bestimmt wurden.

Von den 15 Systemen geben 14 zwei Kurven, die zu einem eutektischen Punkt führen, und von denen Jäger sich mikroskopisch überzeigte, daß sie keine Mischkrystalle in nennenswertem Betrage geben, indem die zweite Komponente auch bei geringem Gehalt im erstarrten Gemisch zu beobachten war. Nur

¹⁾ Diese Methode ist nur dann fehlerlos, wenn das Verhältnis der zwei Isomeren in der eutektischen Mischung nicht merkbar geändert wird durch die Beimischung der dritten — ²⁾ Dissert. Leiden 1903.

gegen bildeten Nr. 3 und 5 eine vollständige Reihe Mischkristalle¹⁾; diese werden daher jetzt nicht weiter besprochen.

In Fig. 101 und 102 sind die Systeme verzeichnet, in denen Nr. 1 und 2 als Komponenten auftreten. Man sieht, daß die Schmelzkurven von Nr. 1 mit Nr. 2, 3, 4, 5 sich vollkommen decken. Dasselbe ist auch der Fall für die Kurven von Nr. 3 mit Nr. 1, 4, 6; für Nr. 4 mit Nr. 2, 3, 5; für Nr. 5 mit Nr. 1, 4, 6.

Dagegen weichen alle Kurven für Nr. 2 (Fig 102) mehr oder weniger von einander ab, indem sie sich nur bei 1, 4, 6 bis 30 Proz. Beimischung decken. Ebenso sind die Kurven für Nr. 6 sehr deutlich verschieden, und überdies eine einzelne Kurve bei den anderen, wie die Kurve von Nr. 1 mit 6. Nr 2 ist tetragonal, Nr. 6 rhombisch, alle anderen sind monoklin. Die Isomeren, die sich kristallographisch am nächsten stehen, geben auch die größte Übereinstimmung in ihren Kurven. Weitere Untersuchungen sind nötig, bevor auf diesem Gebiete allgemeinere Schlussfolgerungen zulässig sind

Fig 101.

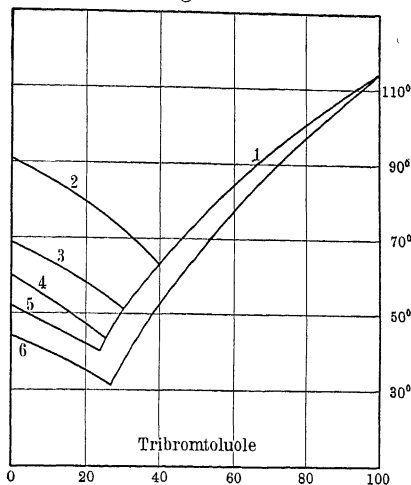
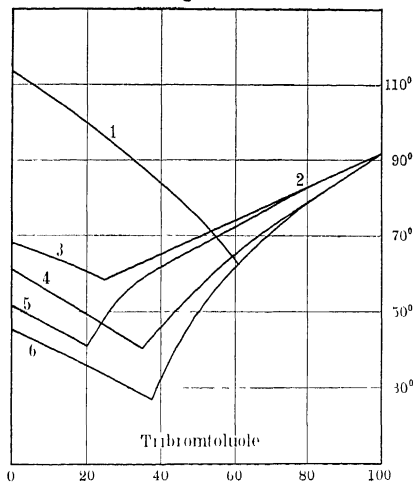


Fig. 102.



¹⁾ Holleman hat auch bei o- und m-Nitrobenzoesäure Andeutung für Mischkristalle gefunden. Rec Trav Chim. Pays-Bas 17, 247, 329 (1898)

In Fig. 101, wo die eine Serie Kurven sich fast decken und die der anderen Komponenten nahezu parallel sind, findet sich die Regel über die Lagen der eutektischen Punkte für Nr. 1 mit 2 bis 5 bestätigt; in Fig. 102 und bei vielen anderen, wo die Kurven weniger regelmäfsig sind, versagt dieselbe dagegen.

Bei den Stereoisomeren sind mir keine Schmelzkurven bekannt. Auch hier liegt die Gefahr vor, dafs man eutektische Gemische für einheitliche Körper angesehen hat. So scheint es mir fraglich, ob das flüssige Acetylendijodid von Keiser¹⁾ das bei -21° erstarrt, nicht ein eutektisches Gemisch eines symmetrischen Chlorids mit dem bei 73° schmelzenden asymmetrischen ist.

Bei den optischen Isomeren schliefslich mufs, wegen der vollkommenen Gleichwertigkeit der rechts- und linksdrehenden Antipoden, die Lage der beiden Schmelzkurven völlig symmetrisch sein, also der eutektische Punkt bei 50 Mol.-Proz. liegen und die eutektische Mischung optisch inaktiv sein. Da jedoch optische Antipoden auch racemische Verbindungen oder pseudoracemische Mischkrystalle bilden können, die niedriger schmelzen als ihre aktiven Komponenten, so ist die Bestimmung des Schmelzpunktes der inaktiven Mischung allein nicht entscheidend für ihre Natur, und erst die Untersuchung des totalen Kurvenverlaufs kann völlige Sicherheit geben, wie ich²⁾ betont habe.

Die Untersuchungen, welche meiner Abhandlung folgten, brachten nun sehr viele Beispiele, worin sich die inaktive Mischung durch die Schmelzkurven als eine racemische Verbindung und einzelne, worin dieselbe sich als pseudoracemischer Mischkrystall erwies, aber kein einziger Fall wurde bis jetzt beobachtet, wo sich das inaktive Gemisch als Konglomerat erwies, weil sein Schmelzpunkt der eutektische Punkt zweier Schmelzkurven war. Wohl hat Fischer³⁾ bei niedriger Temperatur aus einer Lösung d- und l-Gulonsaurelacton gesondert bekommen und damit bewiesen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur zwischen beiden keine racemische Verbindung besteht, aber die Schmelzkurve ist

¹⁾ Americ Chem Journ 21, 261 (1899) — ²⁾ Zeitschr f physik. Chem 28, 494 (1899) — ³⁾ Beil. Ber 25, 1025 (1892)

nicht bestimmt, deshalb könnte sich aus der Schmelze noch eine Verbindung absetzen, welche dann bei Abkühlung sich irgendwo zerlegen müßte. Die Verbindung wäre dann eine endotherme. Ebenso weiß man durch Löslichkeitsversuche von Marckwald¹⁾ und Pomeranz²⁾, daß inaktives valeriansaures Silber ein Konglomerat der beiden Antipoden ist, doch ist hier keine Schmelzung möglich, daher der Zustand bei höheren Temperaturen unbekannt.

Wegen der völligen Symmetrie wird ein inaktives Gemisch der Antipoden auch aus einem Lösungsmittel sich immer als inaktives Gemisch abscheiden, unabhängig von der Temperatur. Die Trennung der beiden Komponenten ist also nur mechanisch möglich, wenn die d- und l-Krystalle sich groß genug ausscheiden und durch hemiedrische Flächen sich kennzeichnen. Die weitere Besprechung der Trennungsweisen durch Lösungsmittel gehört jedoch ins dritte Buch.

V. Theoretisches über die Schmelzkurven.

Nachdem im Vorhergehenden eine größere Anzahl Beispiele binärer Gemische aus allerlei Kategorien chemischer Körper vorgeführt wurden, deren Schmelzkurven in größerer oder geringerer Ausdehnung bestimmt waren, ist hier der Ort, die Frage zu besprechen, durch welche allgemeine Gesetze ihre Lage beherrscht wird

1 Formeln für Teilstücke der Schmelzkurven.

Die ersten Andeutungen über Regelmäßigkeiten in der Lage der Kurve wurden für das obere Ende derselben gefunden, d. h. für die Gefrierpunktserniedrigung einer Komponente durch Zusatz einer zweiten. Die von Blagden, Rudorff und de Coppet an Salzlosungen erhaltenen Resultate führten noch zu keinem einfachen Gesetz. Dieses wurde zuerst von Raoult gefunden, als er auch Nichtelektrolyte in Wasser und anderen Lösungsmitteln untersuchte, und van 't Hoff³⁾ fand dafür auf thermo-

¹⁾ Berl. Ber. 32, 1090 (1899) — ²⁾ Monatsh. Chem. Juli 1902 —

³⁾ Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl. 21, 17 (1886), Arch. Néerl. 20, 55 (1886) oder Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 481 (1887)

$$\Delta_1 = \frac{0.02 T^2}{q},$$
$$A = \frac{0.02 T^2}{Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$\frac{dl_c}{dt} = \frac{Q}{2T^2} \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (\text{C})$$

Für die Salze, deren Löslichkeit betrachtet wurde, mußte

¹⁾ Siehe die Tabelle Ostwalds Lehrbuch d. Allgem. Chem. I, 10. oder van 't Hoff's Vorlesungen I, 29

außerde im Nenner des zweiten Gliedes der Gleichung (2) der Faktor i zugefügt werden, weil 2 der Wert der Gaskonstante R aus der Gasgleichung $pV = RT$ ist, ausgedrückt in Wärmemaß für eine molekulare Quantität, und bei der Übertragung auf den osmotischen Druck gelöster Stoffe statt R ein i mal größerer Wert zu nehmen ist für Stoffe wie Elektrolyte, von denen jede Molekel in der Lösung zu i Teilchen wird.

Noch vor van 't Hoff hatte Le Chatelier¹⁾ eine ähnliche Formel für die Löslichkeitsänderung mit der Temperatur aus einer bereits aus dem Jahre 1858 stammenden Formel von Kirchhoff für die Dampfdruckänderung einer gesättigten Lösung mit der Temperatur abgeleitet, indem er mittels der Abhängigkeit zwischen Dampfdruckänderung und Konzentration letztere einfuhrte. Da nun jedenfalls für Salzlösungen (die auch er betrachtete) diese Abhängigkeit weder einfach noch bei wechselnder Temperatur konstant ist, so sah seine Formel²⁾ weniger einfach aus. Le Chatelier wandte sie hauptsächlich an, um zu zeigen, daß Stoffe, die sich unter Wärmeabsorption lösen, eine mit der Temperatur wachsende Löslichkeit besitzen.

Auch er äußerte sich zuerst nicht klar über die Art der Lösungswärme, die in der Formel (2) auftritt, erkannte aber bald³⁾, daß dies diejenige sei, welche ins Spiel kommt, wenn eine bei t^0 gesättigte Lösung, durch Auflösung (oder Ausscheidung) von Salz beim Übergang zu $t + dt$ von der Konzentration c auf $c + dc$ kommt. Wird dt unendlich klein genommen, so wird Q die Lösungswärme einer Molekel des festen Stoffes in einer unendlich großen Menge der bei t^0 gesättigten Lösung. Wir wollen fortan diese Wärme die differentielle Lösungswärme nennen. Sie kann bisweilen (wie wir sub 4 sehen werden) sehr bedeutend von der Lösungswärme des festen Stoffes im flüssigen Lösungsmittel bis zur Sättigung, welche wir die integrale nennen werden, abweichen. Beide sind nur dann einander und gleich-

¹⁾ Compt rend 100, 50, 441 (1885) — ²⁾ Ein Vergleich mit den Formeln von van 't Hoff und van der Waals wurde von mir angestellt. Rec Trav Chim Pays-Bas 8, 120, 121 (1889) — ³⁾ Compt rend 104, 682 (1887) und Recherches Equil Chim Paris, Dunod, 1888

zeitig der Schmelzwärme der festen Komponente bei der betrachteten Temperatur gleich, wenn die Mischungswärmen der beiden flüssigen Komponenten Null sind.

Für Q in der Formel (1) sollte ebenso die differentielle Wärme genommen werden.

2. Formeln für die ganze Schmelzkurve.

Wie oben bereits erwähnt wurde, hat es sehr lange gedauert, bevor man sich darüber klar wurde, daß eine Löslichkeitskurve — wenn keine Hindernisse dazwischen treten — ihr natürliches Ende in dem Schmelzpunkt des sich lösenden Körpers findet. Daher haben weder van 't Hoff noch Le Chatelier sofort erkannt, daß die beiden Formeln (1) und (2) sich auf das äußerste obere resp. untere Ende einer und derselben Schmelz- oder Lösungskurve derjenigen Substanz bezogen, die bei den Versuchen als feste Phase anwesend war. Erst später wurde der Versuch gewagt, diese beiden Formeln miteinander zu verknüpfen, und auch den dazwischen liegenden mittleren Teil der Schmelzkurve zu betrachten. Und doch war eigentlich eine Formel, welche die ganze Schmelzkurve, nicht nur angenähert, sondern genau, auch für die mittleren Konzentrationen umfassen konnte, zur selben Zeit, als Le Chatelier seine angenäherte Formel aufstellte, bereits von van der Waals¹⁾ gegeben. Sie war so allgemein, daß sie sich sowohl auf die Schmelzkurven der zwei Komponenten, wie auf diejenigen ihrer Verbindungen anwenden ließe. Ich habe dieselbe dann seinerzeit benutzt zur richtigen Deutung der von mir studierten Gleichgewichte in binären Systemen, wo als feste Verbindungen Gashydrate oder Salzhydrate auftreten und auch bereits 1886²⁾ die quantitative Übereinstimmung der Kurven für $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit derselben gezeigt.

Jedoch giebt es zwei Umstände, welche ihrer allgemeinen Anerkennung und ausgedehnten Benutzung im Wege standen.

¹⁾ Kon. Akad. Wet. Amsterdam. Sitzung vom 28 Februar 1885. Siehe auch Rec Trav Chim Pays-Bas 4, 135 (1885). — ²⁾ Ebenda 5, 335 bis 341, besonders 355 (1886), oder Auszug Zeitschr f physik Chem 2, 463 bis 467 (1888).

haben. Wegen ihrer Allgemeinheit war sie weniger einfach, und wegen ihrer Ableitung aus einer Dampfdruckformel war sie besser geeignet für solche binären Systeme, wo der Dampfdruck der einen Komponente groß genug war, um gemessen werden zu können, was zu ihrer Verwendung notwendig war.

Wir werden sie also erst später bei der Besprechung der Verbindungen mit merkbarem Dampfdruck eingehender betrachten.

1893 und 1894 kamen Schröder¹⁾ und Le Chatelier²⁾ auf unabhängige Weise zu einer Formel für die ganze Schmelzkurve einer Substanz, welche von großer Bedeutung für die Klärung unserer Einsicht über die allgemeine Lage der Schmelzkurven war. Es hatte sich zu jener Zeit bereits als Frucht der Entwicklung der Theorie der verdünnten Lösungen und der darauf fußenden Bestimmungen des Molekularzustandes gelöster Stoffe die strengere Unterscheidung zwischen normalen und anomalen Substanzen Bahn gebrochen, und beide Autoren wandten sich den Gemischen ersterer zu, um die allgemeine Gestalt der Schmelzkurven für die einfachsten binären Gemische abzuleiten. Beide führen dazu als Maß für die Konzentration das Verhältnis der Zahl der Molekeln (N) der betrachteten festen Komponente in der Lösung zu der Gesamtzahl der Molekeln in der gesättigten Lösung ($N + n$) ein.

Nennen wir die Konzentration der festen Phase in der Lösung x , so wechselt dieser Wert also von 0 bis 1, wenn die Schmelzkurve von äußerst verdünnten Lösungen bis zum Schmelzpunkt der festen Phase fortschreitet. Die Konzentration der sich nicht ausscheidenden Komponente ist dann $(1 - x)$. Betrachtet man die Schmelzkurve der anderen Komponente und behält im Diagramm dieselbe Bezeichnungsweise der x -Werte bei, dann wird für die Schmelzkurve der zweiten Komponente die Konzentration $(1 - x)$ von 0 bis 1 nach seinem Schmelzpunkt hin zunehmen.

Le Chatelier leitet nun aus der Dampfdruckformel der gesättigten Lösungen die Löslichkeitsformel

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chem. **11**, 449 (1893) — ²⁾ Compt. rend. **118**, 638 (1894)

$$\frac{dlx}{dt} = \frac{Q}{2T^2} \quad (3)$$

ab, bemerkt aber jetzt, daß sie für Gemische aller Substanzen nach Raoult's Untersuchung sowohl für die Werte $x =$ bis 0,2 wie $x = 0,8$ bis 1,0 gilt, weil innerhalb dieser Intervalle bei solchen Gemischen der Dampfdruck jeder Komponente über der Lösung proportional seiner Konzentration in der Lösung ist. Er erwartet, daß dies bei einzelnen Gemischen auch für die mittleren Konzentrationen zutreffen und in solchem Fall die Formel (3) für die ganze Schmelzkurve gelten wird.

Schröder wählt den Weg über den osmotischen Druck, kommt dann durch die Proportionalität der Erniedrigung der Dampfspannung auch auf die Einführung der Konzentration $x = \frac{N}{N+n}$ und dehnt die Formel (3) sofort auf die ganze Kurve aus.

Es hat sich später gezeigt, daß bei mehreren Gemischen normaler Körper die angenommene ideale Einfachheit bei allen Konzentrationen herrscht (siehe § 2), wodurch die Formel (3) für die ganze Schmelzkurve gültig wäre. Nimmt man nun weiter an, daß in solchen Fällen auch Q , die differentielle Lösungswärme der Komponente, unabhängig von der Konzentration der Lösung und überdies noch von der Temperatur sei, also immer der Schmelzwärme gleich, so wäre die Formel integrierbar. Man bekommt so:

$$lx = -\frac{Q}{2T} + C,$$

und für $x = 1$ beim Schmelzpunkt

$$C = \frac{Q}{2T_0},$$

wenn T_0 die Schmelztemperatur in absolutem Maß. Daher

$$lx = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

Schröder hat zuerst hervorgehoben, daß der genannte ideale Schmelzvorgang sich am besten bei solchen organischen Gemischen

zeigen wird, wofür die Mischungswärme und die Volumänderung im flüssigen Zustande sich Null nähern. Er hat auch obige Formel an mehreren Systemen geprüft, worüber sub 3.

Le Chatelier und Schröder heben beide hervor, daß, weil in der Formel (4) kein auf den Zusatz bezügliches Glied vorkommt, die Schmelzkurve einer Substanz in dem genannten idealen Fall unabhängig ist von der Natur der zweiten Komponente. Ich werde fortan eine solche Kurve die ideale Schmelzkurve nennen.

Schröder und Le Chatelier hatten die Formel für dieselbe nur mittels spezieller Voraussetzungen abgeleitet. Dahms¹⁾ und van Laar²⁾ haben eine allgemeinere Ableitung mittels des thermodynamischen Potentials gegeben, wodurch noch schärfer zum Ausdruck kommt, daß die Kurve nur auftritt, wenn folgende drei Bedingungen erfüllt sind: 1. daß die differentielle Lösungswärme über den ganzen Verlauf der Kurve der Schmelzwärme im Schmelzpunkt gleich sei; 2. daß die Konzentration dargestellt wird durch den Molenbruch $x = \frac{N}{N + n}$ ³⁾, was also nur dann unzweideutig ist, wenn der Molekularzustand beider Komponenten in allen ihren flüssigen Mischungen derselbe ist; 3. daß der Stoff, dessen Schmelzkurve betrachtet wird, sich aus den Lösungen rein ausscheidet.

3 Gestalt der idealen Schmelzkurve.

a) Ableitung derselben aus der Formel. Ehe wir uns nach den Fällen umsehen, wo sich diese ideale Schmelzkurve verwirklicht gefunden hat, ist es nützlich, zuerst noch einige Bemerkungen über ihre genaue Gestalt zu machen.

Le Chatelier hat sich hierüber zuerst geäußert, besonders

¹⁾ Wied Ann 64, 507 (1898) — ²⁾ Verslag Kon. Akad. Wet. Amsterd. Jan. und Febr. 1903 oder Arch. Néerl. (2) 8, 264 (1903) —

³⁾ Diese Weise der Konzentrationsbestimmung ist von Gibbs eingeführt, nachher von van der Waals, Planck, Duhem benutzt und von van Laar zuerst auch auf Gleichgewichte in Mischungen mit verwickelten Änderungen des Molekularzustandes der Bestandteile angewandt. Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 457 u. 496 (1894), 18, 274 (1895) und Lehrb. Math. Chemie 1901

in einer späteren Abhandlung¹⁾. Er bemerkt, daß, wenn die Kurve sich ungestört ausdehnen konnte, sie vom Schmelzpunkt, für $x = 1$, sich stets zu niedriger Temperatur hin bewegen würde, um zuletzt asymptotisch der Achse für $x = 0$ sich zu nähern. Substituiert man nämlich in (4) $x = 0$, so findet man, daß dies erst bei $T = 0$ der Fall sein wird, also wurde die Schmelzkurve erst beim absoluten Nullpunkt die zweite Vertikalachse erreichen.

Le Chatelier knüpft außerdem an die von ihm bestimmten Schmelzkurven des Li_2SO_4 noch die Bemerkung, daß daselbst ein Inflexionspunkt auftreten kann; doch geht er nicht allgem. auf die Bedingungen ein, welche die Gestalt der Kurven beherrschen.

Erst van Laar hat dies vor kurzem gelegentlich einer strengen Ableitung der Formel für die ideale Kurve gethan. Schreibt man die Gleichung (4) in der Gestalt:

$$- \ln x = \frac{Q}{2T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (5)$$

so eignet sich diese am meisten zur weiteren Diskussion²⁾. Die Konzentration x der festen Komponente ist hier abhängig von

$\frac{Q}{T_0}$ und von T_0 . Betrachten wir zuerst die Abhängigkeit von

$\frac{Q}{T_0}$. Nehmen wir einen Stoff, der bei 1200° (absolute Temperatur) schmilzt und setzen wir $\frac{Q}{T_0} = \varphi$ nacheinander gleich 6, 4, 2, 0,5, was darauf hinauskommt, daß wir für die molekulare Schmelzwärme

$$Q = 7200, 4800, 2400, 600 \text{ cal.}$$

annehmen.

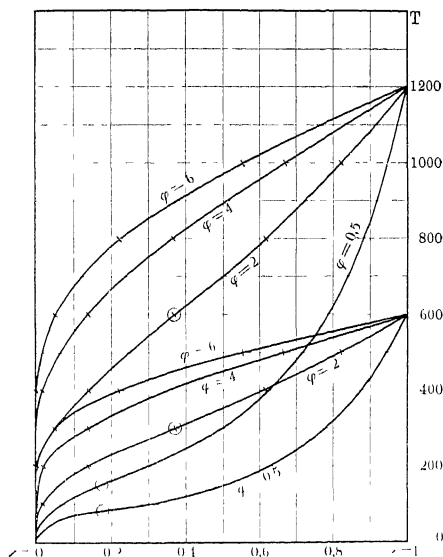
Man findet dann durch Berechnung folgende Tabelle

¹⁾ Compt. rend 118, 710 (1894) und Recherches sur la Dissolution (Extr. Annal. des Mines, Fevr. 1897) Paris, Dunod, 1897 — ²⁾ Der Inhalt dieser und der folgenden drei Seiten verdanke ich später hinzugefügten Bemerkungen von van Laar

$\frac{T_0}{T} - 1$		$-l, r$				x			
$T=1200$	0	0	0	0	0	1	1	1	1
1000	0,2	0,6	0,4	0,2	0,05	0,55	0,67	0,82	0,95
800	0,5	1,5	1,0	0,5	0,125	0,22	0,37	0,61	0,88
600	1,0	3,0	2,0	1,0	0,25	0,05	0,14	0,37	0,78
400	2,0	6	4	2	0,50	0,0025	0,018	0,14	0,61
200	5,0	15	10	5	1,25	0,0,8	0,0,5	0,007	0,29
100	11,0	33	22	11	2,75	0,0,145	0,0,4	0,0,2 ¹⁾	0,06
0	∞	∞	∞	∞	∞	0	0	0	0
		$\varphi = 6$	$\varphi = 4$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$	$\varphi = 6$	$\varphi = 4$	$\varphi = 2$	$\varphi = 0,5$

Die berechneten x -Werte sind mit den zugehörigen Schmelztemperaturen zu den oberen vier Kurven der Fig. 103 vereinigt.

Fig 103.



Einen je kleineren Wert φ hat, desto steiler fällt die Kurve im Anfang, wie bereits aus der Formel von van t Hoff abzuleiten wäre. Weiter sieht man, daß, je größer der φ -Wert, um so starker

¹⁾ 0,0,2 steht für 0,00,002

konkav zur Abscissenachse die Kurve wird, während die unren Kurven für $\varphi = 2$ und 0,5 oder $Q = 2400$ und 600, von $x = 1$ bis $x = 0,37$ oder 0,17 konvex und erst weiterhin konkav sind. Wir haben hier also einen Inflexionspunkt. Van Laar¹⁾ hat nur den Ort dieses Punktes durch Ableitung des Nullwertes für $\frac{d^2 l}{dx^2}$ bestimmt. Man findet aus (5):

$$-lx = 2 - \frac{1}{2} \frac{Q}{T_0} = 2 - \frac{1}{2} \varphi \quad (6)$$

Da $\frac{Q}{T_0}$ nur positive Werte hat, so folgt, daß für $\varphi = 0$

bis 4 der Ort des Inflexionspunktes sich ändert von

$$^{12} \log x = -2.34343$$

$$x = 0,135 \text{ bis } x = 1.$$

Unterhalb $x = 0,135$ wäre dieser Punkt also nur möglich bei negativer Schmelzwärme, oberhalb $x = 1$ kann er nicht bestehen, also nicht wenn

$$\varphi > 4 \text{ oder } Q > 4 T_0.$$

Um die Temperatur des Inflexionspunktes zu bestimmen, substituieren wir den x -Wert dieses Punktes aus Gleichung (6) in die allgemeine Gleichung (5) und bekommen also:

$$2 - \frac{Q}{2 T_0} = \frac{Q}{2 T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right),$$

woraus:

$$T = \frac{1}{4} Q \text{ oder } \frac{1}{4} \varphi T_0 \quad (7)$$

Folgende Tabelle giebt eine Übersicht von der Lage der Inflexionspunkte

¹⁾ Van Laar hat in der genannten Abhandlung $(1-x)$ statt x genommen, und für die Differenzierung die Formel (5) in der Gestalt $T = \frac{T_0}{1 - \frac{2 T_0'}{Q} l(1-x)}$ geschrieben. Da er hierin zur Kurzung $\frac{2 T_0'}{Q} = 0$

setzte, fand er

$$\frac{d^2 l}{dx^2} = 0, \text{ wenn } -l(1-x) = 2 - \frac{1}{\varphi}.$$

Die spätere Betrachtung machte es aber wünschenswerter, die Größe φ einzuführen.

φ	x	T
0	0,135	0
0,5	0,174	0,125 T_0
1	0,223	0,25 "
2	0,368	0,50 "
3	0,606	0,75 "
4	1,0	T_0

Betrachten wir jetzt in zweiter Linie in Gleichung (5) den Term $\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)$. Dieser wird bei Änderung von T_0 denselben Wert behalten, wenn wir für T einen solchen Wert wählen, daß $\frac{T}{T_0}$ konstant bleibt. Nehmen wir also zwei Stoffe mit gleichem φ -Wert, aber mit verschiedenen Schmelztemperaturen (T_0), so folgt aus Gleichung (5), daß die x -Werte der beiden Schmelzkurven die gleichen für diejenigen T -Werte sind, die einen gleichen Bruchteil der Schmelztemperaturen bilden. (Weiteres hierüber, siehe S. 325.)

In der Fig. 103 sind die unteren vier Kurven für dieselben φ -Werte berechnet wie die vier oberen, die Schmelztemperatur ist aber halb so groß genommen, $T_0 = 600$. Die Tabelle S. 275 kann nun sofort auch für die neuen Kurven gelten, wenn man jedesmal für T Werte nimmt, die halb so groß sind, also $T = 500$ bis 50. Es folgt daraus, daß z. B. die obere Kurve für $\varphi = 6$ die untere ganz überdecken würde, wenn man ihre Temperaturskala auf die Hälfte reduzierte. Ebenso die Kurven für die anderen φ -Werte.

Da nach (6) die Konzentration des Inflexionspunktes nur von φ abhängt, so ist dieser Wert in den übereinstimmenden Kurven stets gleich, die Temperatur dieses Punktes ist bei gleichem φ -Wert derselbe Bruchteil der Schmelztemperatur.

Schroder hatte gemeint, den noch viel allgemeineren Satz formulieren zu können: daß die Löslichkeiten in gleichen Abständen von den Schmelztemperaturen für verschiedene feste Körper und in verschiedenen Lösungsmitteln dieselben sind. Dies wurde darauf hinauskommen, daß die Kurven bei gleicher Tempe-

raturskala einander überdecken wurden, wenn man sie bis zu demselben Anfangspunkt verschöbe. Er scheint dabei von der unrichtigen Voraussetzung ausgegangen zu sein, daß für alle Stoffe $\frac{Q}{T_0}$ ($= \varphi$) gleich sei, doch haben wir gesehen, daß selbst dann sein Satz nicht richtig ist.

Zum Schluß sei bemerkt, daß, da der Inflexionspunkt bei $\varphi = 4$ verschwindet, alle Kurven für größere Werte konkav zur x -Achse, und für kleinere Werte in ihrem Anfang konvex sind, während die Kurven für Stoffe, deren $\varphi = 4$ ist, über die größtmögliche Strecke nahezu Geraden sind. Man sieht in der Figur, daß dies nahezu von $x = 1$ bis 0,4 der Fall ist.

b) Bestätigung an den Beispielen. Betrachten wir jetzt zuerst die Kurven für Systeme organischer Stoffe, weil hier am ehesten die Realisierung der idealen Schmelzkurven zu erwarten ist. Berechnen wir hierfür zuerst die φ -Werte einiger Stoffe, deren Schmelzkurven in Fig. 99 und 100 dargestellt sind. Daneben sind diese Werte für noch einige andere organische Stoffe in folgender Tabelle aufgenommen. Die benötigten Daten für Q sind entweder aus einer Zusammenstellung Cromptons¹⁾ oder aus Dahms²⁾ entnommen.

Stoff	Formel	T_0	Q	$\varphi =$
Athylenbromid	$C_2H_4Br_2$	283	2482	8,7
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	290	2661	9,2
Benzol	C_6H_6	278	2333	8,4
Phenol	C_6H_5OH	298	2344	7,9
p-Dibrombenzol . . .	$C_6H_4Br_2$	358	4862	13,6
Naphtalin	$C_{10}H_8$	353	4559	12,9
Toluidin	$C_7H_7NH_2$	312	4177	13,4
Diphenylamin	$NH(C_6H_5)_2$	326	4275	13,1
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	337	13520	40,1

Es findet sich bei Crompton eine lange Liste vieler anderer organischer Stoffe, woraus man ableitet, daß sehr viele φ -Werte zwischen etwa 10 bis 15 liegen, bei den hochmolekularen Stoffen

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 315 (1895) — ²⁾ Wied. Ann. 64, 507 (1895)

wie den höheren Fettsäuren, steigt der Wert jedoch stark. Der niedrigste Wert kommt bei Krotonsäure vor ($\varphi = 6,4$). Unter den organischen Stoffen, deren Schmelzkurven in Gemischen mit anderen untersucht wurden, kommt also kein einziger vor, dessen φ -Wert mit Sicherheit niedriger liegt als 4. Vielleicht wird dies nur bei Stoffen mit kleinem Molekulargewicht der Fall sein.

Daher sollten alle bekannten Schmelzkurven organischer Stoffe konkav zur x -Achse sein. In der sehr großen Mehrzahl der Fälle haben wir oben dieses Resultat bereits gefunden. So die große Reihe von Naphtalinkurven, und die Kurven der zweiten Komponenten in den Naphtalingemischen (Fig. 99). Ebenso die Essigsäurekurven (Fig. 100).

Dagegen haben alle Benzolkurven, wie oben bemerkt, im Anfang einen in geringem Maß konvexen Teil, welcher nach dem φ -Werte des Benzols (8,4) in seinen Mischungen mit anderen normalen Stoffen nicht vorhanden sein sollte. Daß die Mischungen mit anomalen Stoffen wie Alkohole (Benzolkurve Nr. 1), abweichende Kurven geben, hatte Schröder auch bereits bei den Schmelzkurven des p -Dibrombenzols beobachtet.

Schröder hat auch geprüft, inwieweit einzelne seiner Naphtalinkurven mit der idealen Kurve nach der Gleichung (4) übereinkamen. Er hat dazu seine Gemische mit CCl_4 (Kurve 3), C_6H_6 (Kurve 4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (Kurve 5) genommen und außerdem die Kurven von Étard für CS_2 (Kurve 4) und CHCl_3 (Kurve 7). Wie wir oben sahen, befinden sich die meisten Naphtalinkurven, die bis jetzt bestimmt wurden, in diesem Buschel. Schröder prüfte die Gleichung der idealen Kurve, indem er aus x und T die Q -Werte berechnete.

Er fand

Kurve	Lösungsmittel	Q ber	Q best
3	CCl_4	4428 — 5148	—
4	C_6H_6	4198 — 4940	4130
4	CS_2	4021 — 5330	4485
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	4369 — 4608	—
7	CHCl_3	3520 — 4128	3461

während nach der Tabelle die molekulare Schmelzwärme 45 $\frac{1}{2}$ be-
trägt. Die Abweichungen sind zu bedeutend, um von einer guten
Übereinstimmung reden zu dürfen. Überdies sind sie ziemlich
regellos und stimmen auch nicht mit den von Forchhammer be-
stimmten Lösungswärmen (bei 18° und in sehr verdünnter Lösung)
in der letzten Kolumne. Ebensolche Abweichungen fand er bei
der Berechnung von Q aus den Kurven des p-Dibrombenzols in
seinen Gemischen mit CS_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und aus den Kurven
des Triphenylmethans in Gemischen mit CS_2 und CHCl_3 nach
Étard.

Eine viel schönere Übereinstimmung bekam Dahms in
einigen seiner Schmelzkurven. Er berechnete mit Hilfe der
Schmelzwärme die Werte von x für mehrere Temperaturen der-
selben und fand folgende maximale Differenzen (Δ) mit den beob-
achteten x -Werten.

Schmelzender Stoff	Q	Temperatur- intervall	Δ
Naphtalin (mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) . .	4460 ³⁾	80° bis 4°	— 0,005 bis + ,005
Diphenylamin (mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) .	4275	53° „ — 4°	— 0,004 „ + ,003
„ („ C_6H_6) . .	4275	53° „ — 4°	— 0,004 „ + ,003
Athylbromid [mit $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] .	2664 ⁴⁾	10° „ — 6°	— 0,003 „ + ,007

Diese Übereinstimmung ist so schön, wie sie sich nur denken
läßt, und es stellt sich also heraus, daß es wirklich einzelne
organische Gemische giebt, bei denen die ideale Form der Schmelz-
kurven herauskommt. Da überdies die Naphtalinkurve fast
ganzlich mit Nr. 5 von Schroder stimmt, so ist ein Teil der
von diesem gefundenen Abweichungen wohl auf Rechnung von
einer geringeren Genauigkeit in der Bestimmung der Schmelz-
temperaturen zu schreiben, da Dahms hierauf sehr große Sorg-
falt verwendet hat.

Viele andere der Naphtalinkurven, ebenso die Benzol- und
Essigsäurekurven und einzelne Tribromtoluolkurven (Fig. 101 und

¹⁾ Ann. Phys. (4) 12, 216 (1903) — ²⁾ l. c., S. 263 — ³⁾ Die Schmelz-
wärme bei Dahms weicht merkbar von den in der Tabelle (S. 278) an-
gegebenen ab, ohne daß er dafür eine Erklärung giebt

102) von Jaeger, weichen jedoch so stark untereinander ab, daß daraus zu folgern ist, daß bei vielen anderen organischen Gemischen die Umstände, unter denen die ideale Schmelzkurve zu erwarten ist, nicht bestehen¹⁾).

Andererseits ist aus der beinahe absoluten Gleichheit der T_0 - und φ -Werte für Naphtalin und p-Dibrombenzol begreiflich, daß Schröder auch die meisten Kurven dieser beiden Stoffe zusammenfallen sah, wenn er ihre Anfangspunkte gleich nahm, und so zu seinem irrigen Schluß kam. Bei größerem Unterschied in φ oder T_0 kann hiervon nicht die Rede sein.

In zweiter Linie betrachten wir die Schmelzkurven anorganischer Stoffe in Gemischen mit organischen, indem wir für beide Nichtleiter wählen. Wir entnehmen wieder aus Cromptons Zusammenstellung folgende Tabelle:

Stoff	T_0	Q	$\varphi = \frac{Q}{T_0}$
Br ₂	267	2588	9,7
J ₂	387	2970	7,7
S ₈	393	2406	6,1
P ₄	317	624	2,0
H ₂ O	273	1440	5,3
JCl	293	2297	7,7

Ich habe für die Elemente die Formel gewählt, welche die in den meisten Lösungsmitteln vorhandene Molekulargroße derselben angibt. Für diesen Wert²⁾ ist Q und also auch φ berechnet. Für einen anderen Wert der Molekulargroße erhielt man also auch

¹⁾ Dasselbe folgt sich aus einer großen Reihe Löslichkeitsbestimmungen von Speyers [Amer. Journ. Science (4) 14, 293 (1902)] an den verschiedensten organischen Stoffen in H₂O, Alkoholen, CHCl₃, C₇H₈. Fast ohne Ausnahme waren die Löslichkeiten bei denselben Temperaturen in verschiedenen Lösungsmitteln stark abweichend.

²⁾ Crompton selbst versucht alle Werte für $\frac{Q}{T_0}$ zu einer Formel

$\frac{Q}{T_0} = K \cdot \Sigma V$ herzuweisen, worin K eine Konstante und ΣV die Summe der Valenzen. Es gelingt jedoch nur mit sehr willkürlichen Annahmen für die Valenzen der Nichtmetalle und ihrer Verbindungen etwas herauszubringen, das einer Konstante ähnelt.

einen anderen φ -Wert und damit auch eine andere Gestalt der Schmelzkurve. Wir haben oben bereits bemerkt, daß dadurch vielleicht die sehr starken Abweichungen der Schwefelkurven untereinander (Fig. 98) zu erklären wären. Nach der φ -Größe für die Molekulargröße S_8 sollten die Schwefelkurven ganz konkav zur x -Achse sein, bei den meisten ist dies erfüllt.

Die Löslichkeitskurven von Brom und Jod in CS_2 , wie wohl nicht bis zu den Schmelzpunkten der Elemente fortgesetzt, scheinen diesen Charakter zu zeigen. Dagegen sollte die Löslichkeitskurve des Phosphors in allen Flüssigkeiten, worin er nicht stabil ist wie P_4 , einen Inflexionspunkt zeigen. Was die Löslichkeitskurven für wässrige Lösungen von Nichtleitern anbetrifft, so sind nur sehr wenige Kurven bis zu größeren Konzentrationen bestimmt. Roth¹⁾ untersuchte vor kurzem Lösungen von Glucose bis 1,945 und von Chloralhydrat bis 2,567 Mol.-Proz., fand beide konkav zur x -Achse (was mit dem φ -Wert für Eis stimmt), jedoch nicht miteinander übereinstimmend. Mehr wäre wegen der vermutlichen Änderung im Molekularzustande des Wassers in den Lösungen wohl nicht zu erwarten.

In dritter Linie betrachten wir die Metalle

Ich entnehme wieder, hauptsächlich aus Crompton, nebenstehende Tabelle für die Metalle, deren Schmelzwärme experimentell bekannt ist. Alle Metalle sind darin für die Berechnung von Q einatomig genommen.

Weder nach den Schmelzpunkten, noch nach den Atomgewichten geordnet, zeigt sich eine einfache Ordnung in den φ -Werten. Bei Cu-Ag und Zn-Cd-Hg besteht angenäherte Gleichheit, jedoch bei Ga-Tl und bei Sn-Pb wieder ein großer Unterschied. Auch die Regel von Crompton, daß $\varphi = 137 - V$ (Valenz) sein sollte, stimmt außerst schlecht.

Nur geht aus der Tabelle hervor, daß mit Ausnahme von Bi (und Ga) alle φ -Werte kleiner als 4 sind. Daher sollte die normale Bi-Kurve konkav zur x -Achse sein, diejenige aller

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chem. 43, 539 (1903)

Metall	T_0	Q	$\varphi = \frac{Q}{T_0}$
Cu	1353	2633 ¹⁾	1,95
Ag	1238	2274 ¹⁾	1,84
Zn	691	1840	2,66
Cd	594	1530	2,57
Hg	237	564	2,38
Ga	286	1336	4,67
Tl	574	1470 ²⁾	2,56
Sn	505	1689	3,34
Pb	599	1111	1,85
Bi	541	2635	4,87
Fe	1973	1120 ³⁾	0,57
Pd	1773	3873	2,38
Pt	2052	5295	2 58

anderen Metalle dagegen, vom Schmelzpunkte ausgehend, zuerst konvex, später konkav sein.

Die einzige Cu-Kurve, und die Ag-Kurven (Fig. 88) stimmen hiermit. Jedoch zeigt die Abweichung der drei Ag-Kurven, daß entweder alle drei oder wenigstens zwei von der Richtung der idealen Kurve abweichen. Der Inflexionspunkt sollte bei $T = \frac{1}{4} \varphi T_0 = 570^\circ$ liegen, er befindet sich in der Ag-Pb-Kurve bei $T = 600 + 273 = 873^\circ$, in der Ag-Sn-Kurve bei $475 + 273 = 728^\circ$

Die meisten der Kurven für Zn, Cd, Tl, Sn, Sb sind am Anfang konvex, die längeren später konkav. Jedoch liegt dann immer der Inflexionspunkt höher als nach der Berechnung und bei größerem x -Wert. Daher weichen sie alle von der idealen Richtung ab. Die Kurven für Cd mit Bi, für Tl mit Cd und für Pb mit Bi, Cd, Sb sind bereits im Anfang konkav, deshalb stimmt ihre Gestalt keinesfalls mit der theoretischen überein.

Die Bi-Kurven sollten ganz konkav sein, dies ist jedoch nur bei Pb der Fall.

¹⁾ Nach Roberts-Austen — ²⁾ Robertson, Journ Chem Soc 81 1241 (1902) Derselbe gibt 6,45 und 11,05 für die Schmelzwärmen von 1 g Pb und Sn, während in obiger Tabelle die Werte von Person 5,4 und 11,25 benutzt sind — ³⁾ Juptner Stahl und Eisen 1898, Nr. 22

Da der φ -Wert für Al und Sb unbekannt ist, läßt sich über ihre Kurven nichts aussagen.

In letzter Linie betrachten wir die Systeme, worin Elektrolyte als Komponenten auftreten. Wir haben dann zuerst Salze mit Wasser oder anderen Nichtleitern. Von diesen Nichtleitern sind nur die Eiskurven studiert. Wie wir oben (S. 222) sahen, sind diese meistens konkav¹⁾ zur x -Achse, was mit dem φ -Wert (5,3 für H_2O (Tabelle S. 281) stimmt, und noch mehr, wenn ein größeres Molekulargewicht dafür angenommen wird. Diese konkave Gestalt braucht also nicht ohne weiteres als Abweichung vom Konzeptionsgesetz gedeutet zu werden. Wegen der Kompliziertheit des Zustandes der wässrigen Lösungen von Elektrolyten ist es begreiflich, daß die verschiedenen Eiskurven stark voneinander abweichen und im allgemeinen nicht mit der idealen Kurve übereinstimmen. Die oben angeführten Untersuchungen und die späteren von Roth (l. c. S. 282) haben gezeigt, daß die Eiskurven für Essigsäure, Amidoessigsäure, Alkalisalze, speziell Natriumate, konvex sind, für die meisten anderen Salze konkav, bisweilen mit einem kleinen konvexen Anfang.

Für die Betrachtung der Salzkurven geben wir zuerst eine Zusammenstellung der φ -Werte für Elektrolyte, wobei die kryallwasserhaltigen Salze weggelassen sind.

Elektrolyt	T_0	φ	$\varphi = \frac{t}{T_0}$
H_2SO_4	283,5	2355	8,5
H_3PO_4	291	2520	8,6
H_3PO_3	291	3070	10,6
H_3PO_2	290	2400	8,3
CH_3O_2	281	2640	9,4
$C_2H_4O_2$	290	2661	9,2
$NaNO_3$	581	5520	9,5
KNO_3	610	4949	8,1
$NaCl$	1051	12600 ²⁾	12,0
Li_2SO_4	1103	5680 ²⁾	5,15
$PbCl_2$	758	5806	7,7
$PbBr_2$	763	4526	5,9
PbJ_2	648	5297	8,2

¹⁾ Seite 222 steht, daß die Eiskurven starker nach oben umgeogen werden, wenn man x auf Mol-Proz umrechnet, statt dessen mit „es unten“ heißen — ²⁾ Berechnet von Le Chatelier. Über die Sicherheit dieser Zahlen s. S. 286

Alle diese φ -Werte sind wieder, ebenso wie bei den organischen Verbindungen, größer als 4. Die idealen Salzkurven sollten also alle konkav zur x -Achse sein. Bei den wässrigen Lösungen wird dies erfüllt bei der Kurve für Essigsäure (S. 223). Bei NaNO_3 und AgNO_3 hat die Kurve (x auf Mol.-Proz. umgerechnet) zuerst einen konkaven, später einen konvexen Teil, bei KNO_3 folgt darauf nach unten nochmals ein konkaver Teil. Nur die Kurven für KClO_3 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sind ganz konkav. Man sieht daraus, wie viele Unregelmäßigkeiten sich zeigen, die auf bedeutende Abweichungen von der idealen Kurve hinweisen.

Die Versuche von Étard über die Löslichkeit von HgCl_2 und CuCl_2 in organischen Flüssigkeiten (S. 228) sind von Linebarger¹⁾ auf Mol.-Proz. umgerechnet worden, um die Formel von Schröder-Le Chatelier zu prüfen. Auch abgesehen von den alkoholischen Lösungsmitteln weichen die Kurven sehr bedeutend voneinander ab, so daß von einer Übereinstimmung mit der idealen Kurve nicht die Rede sein kann. Gänzlich abweichend davon sind diejenigen Kurventeile, welche bei einem größeren Temperaturintervall denselben x -Wert aufweisen.

Zuletzt haben wir noch die Salzkurven für ihre Gemische untereinander. Die Betrachtung ihrer Anfänge bei KNO_3 und NaNO_3 hat uns oben bereits zu dem Schluß geführt, daß die bergemischten Salze bedeutend ionisiert sind. Wenn dieses auch für das Hauptsalz der Fall ist, so müssen wir für die Beurteilung der Gestalt seiner Schmelzkurven nicht die φ -Werte der Tabelle S. 284 verwenden, sondern Zahlen, die bei vollständiger Ionisation durch die Ionenzahl dividiert sein sollten. Bei KNO_3 und NaNO_3 bliebe dann noch der φ -Wert größer wie 4. Daher sollten die Schmelzkurven dieser beiden Salze noch konkav sein. Man sieht aus der Fig. 94, daß dies nur teilweise der Fall ist, so daß auch hier Abweichungen vorliegen, die oben bereits zum Teil auf die Ursache zurückgeführt wurden, daß sich nicht die reinen Salze, sondern Mischkrystalle ausscheiden.

Von den Kurven von Ruff (Fig. 96 und 97) sind einige fast

¹⁾ Amer Journ Science [3] 19, 48 (1895)

gerade oder schwach konkav; andere zuerst konkav, später konvex, was sofort auf Abweichungen deutet.

Berechnungen über die Gestalt der Salzkurven hat nur Le Chatelier angestellt. Er fand (Fig. 95) ein ziemlich genaues Zusammenfallen dreier Kurven sowohl für NaCl als für Li_2O_4 . Weil die Schmelzwärmen beider Salze unbekannt waren, berechnete er diese aus den Anfangsteilen der Kurven und fand so für NaCl pro Grammolekel 12600 cal. Er berechnete nun mit diesem Wert die Schmelzkurve nach seiner Formel und fand folgende Übereinstimmung:

Schmelzkurven für NaCl ($\varphi = 12$).

Zusatz	$x = 1$	$x = 0,9$	$x = 0,8$	$x = 0,7$	$x = 0,6$
BaCl ₂	778	758	740	—	6
Na ₂ CO ₃	778	755	—	718	6
Na ₄ P ₂ O ₇	778	762	743	710	—
Formel	778	708	738	717	6

Die Übereinstimmung mit der idealen Schmelzkurve, welche bis zu $x = 0,6$ sehr wenig von einer Geraden abweicht, weil φ sehr groß ist, scheint also sehr gut. Le Chatelier hat aber seine Konzentration in Äquivalentgewichten ausgedrückt, also die Summe von NaCl + $\frac{1}{2}$ BaCl₂ (Na₂CO₃, Na₄P₂O₇) gleich 1 gesetzt, also faktisch NaCl in der Flüssigkeit als unzerlegt und die anderen Salze als zwenonig in der Lösung betrachtet, was sicher nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Die gute Übereinstimmung ist also nur scheinbar, und der für Q_{NaCl} berechnete Wert nur richtig, wenn BaCl₂ in der verdünnten Schmelze zwenonig ist. Bei den Li₂SO₄-Kurven rechnet er wieder mit Äquivalentgewichten, und berechnet daher aus dem Anfang der Kurve 2480 cal für die Schmelzwärme eines Äquivalentgewichtes Lithiumsulfat. Nimmt man an, daß die Zusätze (Li₂CO₃, Na₂SO₄, CaSO₄) zwenonig sind bei großer Verdünnung, so käme für das Molekulargewicht Li₂SO₄ die Schmelzwärme auf das doppelte, wie ich in der Tabelle angenommen habe.

Le Chatelier hat nun für $Q = 2480$ (also $\varphi = 2,57$) die ideale Kurve berechnet und dieselbe mit den Versuchsdaten verglichen:

Schmelzkurven für Li_2SO_4 .

Zusatz	$x = 1$	$x = 0,9$	$x = 0,8$	$x = 0,7$
CaSO_4 .	830	75	675	—
Li_2SO_4 . .	830	745	667	580
Li_2CO_3	830	750	680	620
Formel . . .	830	741	661	580

Die Übereinstimmung ist also leidlich gut. Sie fußt aber auf der Voraussetzung, daß sowohl das Li_2SO_4 wie die zugefügten Salze in allen Mischungsverhältnissen zweionig sind, weil die Formel berechnet wurde für $Q = 2480$, also für das halbe Molekulargewicht. So lange diese Voraussetzung nicht auf anderem Wege bewiesen ist, kann die Prüfung nicht als genügend betrachtet werden.

4 Ursachen der Abweichungen

Im Vorigen haben wir konstatiert, daß nur in wenigen Fällen die beobachteten Schmelzkurven mit der Richtung der idealen Kurve, wie sie durch die Werte für Q und T_0 der sich als feste Phase im Gleichgewicht mit der Lösung befindenden Komponente bestimmt wird, übereinkommt.

Ursache dafür kann nur sein, daß eine oder mehrere der drei Bedingungen, die Seite 273 für die ideale Kurve gestellt wurden, nicht erfüllt sind. Die Abweichungen können daher hervorgehen aus a) Änderungen in der Lösungswärme, b) Änderungen im Molekularzustande einer oder beider Komponenten in der Lösung, c) Mischung im festen Zustande

a) Änderung in der Lösungswärme Die Lösungswärme in verschiedenen Punkten der Schmelzkurve, also bei der betreffenden Temperatur und in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung (die differentielle Lösungswärme von Seite 269),

eine Änderung der Molekelgröße der einen oder anderen oder auch beider Komponenten plausibel war, wurden teilweise positive, teilweise negative Wärmetonungen beobachtet. Wenn wir diesen Fall von der jetzigen Betrachtung ausschließen, so können die Mischungswärmen zweier Flüssigkeiten A und B im allgemeinen entweder durch eine Kurve wie abB oder wie $ab'B$ (Fig. 104) dargestellt werden, erstere für $+$ letztere für $-$ Wärmewerte (thermochemisch betrachtet, also bedeutet $+$ entwickelte Wärme). Wenn die Konzentration in Molekel-Prozenten ausgedrückt wird, stellen die Ordinaten die Wärmewerte bei der Bildung von 1 Mol. Lösung dar. Auf diese Weise ist das ganze Gebiet der Mischungs- und Lösungswärmen leicht zu übersehen.

So ist ab die Mischungswärme von $x = Aa$ Mol. B und $(1 - x) = aB$ Mol. A . Wollen wir die Lösungswärme der festen Komponente B betrachten, so ist es nützlich, auch die Mischungswärmen auf 1 Mol. B zu beziehen. Die Mischungswärme ab gilt für 1 Mol. Lösung, welche x Mol. B enthält. Die Lösungswärme für 1 Mol. B in so viel A , daß daraus die Lösung a entsteht, ist also $1/x$ Mal größer, also gleich BC , wenn die Gerade ab bis zur B -Achse verlängert wird. Ebenso wäre für die Bildung einer Lösung c pro Mol. B die Mischungswärme gleich BE und wenn zuletzt die Menge A unendlich groß genommen wird, wodurch die resultierende Lösung unendlich wenig von A verschieden ist, so wurde man die Mischungswärme pro Mol. B bekommen, indem man die Linien AC und AE in die Tangente AF übergehen läßt. BF ist also die Mischungswärme von 1 Mol. B mit einer unendlich großen Menge A . Es ist leicht einzusehen, daß ebenso BG die Mischungswärme von 1 Mol. B mit einer unendlich großen Menge einer Lösung von der Konzentration a darstellt, wenn bG eine Tangente an b ist. BC ist dagegen die integrale Mischungswärme pro Mol. B für die Bildung einer Lösung a aus A und B .

Die differentiellen Mischungswärmen wurden von Null bis BF wachsen, wenn die Konzentration der Lösung, womit die Mischung von B stattfindet, von $x = 1$ bis $x = 0$ abnimmt.

Es ist nun leicht, mit Hilfe dieser Betrachtungen auch die Lösungswärmen für 1 Mol. festes B abzuleiten. Dazu tragen wir

die Schmelzwärme für 1 Mol. B bei der Temperatur, wofür auch die Kurve gilt, auf der B -Achse ab. Es sei dieselbe BH .

Die integralen Lösungswärmen von festem B in flüssigem A bis zur Bildung einer bestimmten Lösung werden gefunden aus der Differenz der Schmelzwärme und der (positiven) Mischungswärme. Bei der Auflösung bis zur Konzentration $x = a$ ist also die Lösungswärme $= -BH + BC = -HC$. Die integrale Lösungswärme wird also stets kleiner, wenn die Konzentration der gebildeten Lösung von $x = 1$ bis $x = 0$ abnimmt. Sie bleibt immer (thermochemisch) negativ, wenn die ganze Kurve unterhalb AH liegt, was beinahe ohne Ausnahme der Fall ist. (Nur bei Salzen und Wasser sind Ausnahmen bekannt, die im dritten Heft zur Sprache kommen.) D. h. die Mischungswärmen sind fast immer verhältnismäßig klein in Bezug auf die Schmelzwärmen.

Ebenso werden die differentiellen Lösungswärmen gefunden aus der Differenz der Schmelzwärme und der differentiellen Mischungswärme, also ist die Wärme für die Auflösung von 1 Mol. festem B in einer unendlich großen Quantität der Lösung a . $-BH + BG = -HG$. Auch diese Wärme nimmt stetig ab, wenn x von 1 bis 0 abnimmt.

Wären dagegen die Mischungswärmen der flüssigen Komponenten thermochemisch negativ (Kurve $Ab'B$), so sieht man leicht, daß die integralen sowie die differentiellen Lösungswärmen von $x = 1$ bis $x = 0$ einen stets größeren Wert bekommen, nämlich von $-HB$ bis $-HK$ anwachsen.

Dasselbe wurde für die Lösungswärmen der Komponente A gelten, wofür eine ähnliche Konstruktion auf der A -Achse auszuführen wäre.

Die Lösungswärme, die für die Betrachtung der Schmelz- oder Lösungskurven gebraucht wird, ist nun für jede Temperatur die differentielle Lösungswärme in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung. Bleibt diese Konzentration bei sinender Temperatur stetig abnehmend (normaler Fall), so verschiebt sich also allmählich der Punkt b , von wo aus die Tangente gezogen werden muß, von B nach A . Die Kurve selbst ändert aber auch

Die Größe...; Amsterd. Hand. d. Chem. 1905 pag. 22

ihre Gestalt mit der Temperatur. Im allgemeinen wird jedoch das Resultat sein, daß bei positiver Mischungswärme die differentielle Lösungswärme in der gesättigten Lösung, beim Verfolgen der Schmelzkurve vom Schmelzpunkt zu niedrigeren Temperaturen, stets kleiner, bei negativer Mischungswärme stets größer wird.

Praktisch wird natürlich nie die ganze Kurve der Mischungswärmen bei solchen Temperaturen bestimmbar sein, wo die Schmelzkurven bestehen, denn in diesem Falle sind nur die Flüssigkeiten der mittleren Konzentrationen an A und B ungesättigt. Für die Konstruktion der Tangente hat man aber auch nur den Teil der Kurve bis zu den beiderseitig gesättigten Lösungen nötig. Gewöhnlich wird nicht die Mischungswärme und die Schmelzwärme, sondern sofort die integrale Lösungswärme bestimmt. Legt man durch H eine horizontale Achse, so sieht man leicht, daß die Kurve AbB erhalten wird, wenn man die Lösungswärme für die Bildung von 1 Mol. Lösung unterhalb dieser Achse abträgt. Das Anlegen der Tangente wird um so genauer, wenn an die Kurve ein wenig über die gesättigten Lösungen hinaus verfolgen kann, was gewöhnlich in der Weise gelingt, daß man die Verdünnungswärme einer so viel wie möglich übersättigten Lösung bestimmt.

Im eutektischen Punkte ist noch, worauf Dahms¹⁾ hinwies, eine besondere Bestimmungsweise der differentiellen Lösungswärmen für die beiden festen Komponenten denkbar. Weil hier nämlich die Konzentration während der Erstarrung sich nicht ändert, so ist die totale Erstarrungswärme für 1 Mol. Lösung $xQ_1 + (1 - x)Q_2$ wenn Q_1 und Q_2 die molekularen Lösungswärmen der beiden Komponenten sind. Ist der Versuch praktisch ausführbar, so kann diese Summe bestimmt werden.

Ist nun weiter die Richtung der beiden Lösungskurven im eutektischen Punkte genau bekannt, so läßt sich aus den Gleichungen für die Kurven

$$\frac{dl_1}{dt} = \frac{Q_1}{2T^2} \quad \text{und} \quad \frac{dl(1-x)}{dt} = \frac{Q_2}{2T^2}$$

¹⁾ l. c. Seite 273

sofort ableiten (weil x und T hier denselben Wert haben)

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{d(1-x)}{dt} = x Q_1 : (1-x) Q_2.$$

Das Verhältnis der Erstarrungswärmen der in der eutektischen Lösung anwesenden Quantitäten der Komponenten laßt sich daher aus der Richtung der Kurven¹⁾ und ihre Summe durch eine thermische Bestimmung ableiten, und aus beiden Daten und x also auch Q_1 und Q_2 . Es wurde aber bis jetzt keine derartige Bestimmung ausgeführt.

c) Änderung der Gestalt der Schmelzkurve durch die Änderung der Lösungswärme. Wäre nun die Lösungswärme über den ganzen Verlauf einer Schmelzkurve bekannt, so konnte wohl die Formel (3) (Seite 272)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Q}{2T^2}$$

auf die Kurven angewandt werden, aber nicht die integrierte Form (4) oder (5), bei deren Ableitung Q konstant vorausgesetzt wurde.

Es ist van Laar aber jüngst gelungen²⁾ auch für den Fall variierender Lösungswärme eine integrierte Formel auf dem Wege des thermodynamischen Potentials abzuleiten, mit Benutzung der Theorie von van der Waals für die Beeinflussung der Moleküle zweier Komponenten aufeinander. Dieselbe kann wohl in einfacher Form T als Funktion von x , aber nicht umgekehrt, angeben. Auf diese Weise wird die Formel (5) der idealen Schmelzkurve umgeändert in

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{2T_0}{Q} \ln x} \quad (8)$$

Statt derselben findet nun van Laar³⁾

¹⁾ Le Chatelier hat umgekehrt (unabhängig von Dahms) die obige Formel abgeleitet [Compt rend 130, 1606 (1900)] um den Winkel der beiden Kurven im eutektischen Punkte aus x und den beiden Lösungswärmen abzuleiten — ²⁾ loc. cit. S. 273 — ³⁾ Bei ihm steht x für $(1-x)$ und Q für $\frac{2T}{Q}$

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{\alpha(1-x)^2}{[1 + r(1-x)]^2}}{1 - \frac{2T_0}{Q}lx} \quad (9)$$

worin α und r Koeffizienten aus der Zustandsgleichung für binäre Gemische von van der Waals¹⁾ sind, die mit der Attraktion und dem Volum der beiden Molekelarten im flüssigen Gemisch zusammenhängen.

Der Zähler des Bruches giebt an, wievielmals größer die Lösungswärme bei der Konzentration x und der Temperatur T ist, als die Schmelzwärme Q ²⁾.

Hat man nun ein System mit negativer Mischungswärme, so wird nach Fig. 104 die Lösungswärme beim Verfolgen einer Kurve vom Schmelzpunkt nach unten stets größer, daher die aus Gleichung (9) für einen bekannten x -Wert abgeleitete Temperatur der Kurve ebensoviel Male größer wie die aus Gleichung (8) abgeleitete Schmelztemperatur bei demselben x -Wert für den Fall einer idealen Schmelzkurve. Bei negativer Mischungswärme wird also die Gestalt der Kurve in der Weise geändert, daß sie — in zunehmendem Maße mit sinkender Temperatur — über die Lage der idealen Kurve erhöht wird.

Umgekehrt wird bei positiver Mischungswärme die reelle Kurve niedriger liegen wie die ideale. Der Unterschied wird natürlich desto größer, je größer der (+ oder —) Betrag der Mischungswärmen. Der Gang dieser Abweichungen wird abhängig sein von der Gestalt der Kurven der Mischungswärmen (in der Gleichung (9) also von der Größe der Koeffizienten α und r).

Man kann dies auch so ausdrücken, daß bei negativer Mischungswärme (also differentielle Lösungswärmen, die größer sind wie die Schmelzwärmen) die Löslichkeit der festen Substanz bei bestimmter Temperatur kleiner, bei positiver Mischungswärme größer ist wie bei der idealen Kurve.

Hieraus folgt nun weiter noch, daß im ersteren Falle statt

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 188 (1891) — ²⁾ Bei seiner Ableitung ist jedoch keine Korrektur für die Änderung der Schmelzwärme an sich mit der Temperatur angebracht.

einer idealen konkaven Kurve eine solche mit Inflexionspunkt entstehen kann, im zweiten, statt einer idealen mit Inflexionspunkt eine andere ohne solchen Punkt auftreten kann. Die einfache Regel für den Inflexionspunkt ist also jetzt nicht mehr gültig, eine kompliziertere für Gleichung (9) gültige ist auch von van Laar abgeleitet¹⁾.

d) Bestätigungen. Die älteren Untersuchungen von Favre, Bussy und Buignet, Dupré, Winkelmann und Guharie über Mischungswärmen von Flüssigkeiten bezogen sich auf solche Gemische, deren Schmelzkurven nicht bestimmt waren; dieselben sind also für die jetzt diskutierte Frage nicht zu verwenden. Nur ist daraus abzuleiten, daß in der großen Mehrheit der Fälle, wo sich keine Änderung im Molekularzustand der Komponenten beim Vermischen erwarten läßt, die Mischungswärmen negativ sind. Dagegen verdienen die Untersuchungen von Battelli und Martinetti²⁾ Beachtung. Sie haben die Mischungswärmen aller Komponentenpaare untersucht, deren Schmelzkurven von Palazzo und Battelli bestimmt waren.

Sie fanden ohne Ausnahme eine Wärmeabsorption beim Vermischen folgender Flüssigkeiten:

Naphthalin + Paraffin
 „ + Naphtylamin
 Diphenylamin + Paraffin
 „ + Nitronaphthalin
 Bromkampfer + Stearin

Daher sollte die Lösungswärme jeder Komponente in den gemischten Schmelzen größer sein als ihre Schmelzwärme bei der betreffenden Temperatur.

Battelli und Martinetti bestimmten nun auch die Erstarrungswärmen mehrerer Gemische, fanden dieselben jedoch merkwürdigerweise nicht größer, sondern bedeutend kleiner als die Summe der Schmelzwärmen der Komponenten. Wenn dies nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, so konnte es nur eine Erklärung finden durch die Annahme, daß sich unter Wärme-

¹⁾ Verslag Akad Wet Amsterdam, Juni 1903 — ²⁾ l. c. S. 253

absorption feste Mischungen gebildet hatten¹⁾. Es ist also ohne weiteres nicht möglich, ihre Mischungswarmen zu benutzen, um die Änderung der Schmelzwärme auf den Kurven in die Formel für dieselbe einzuführen.

Zweitens sind die Versuche von Mazzotto²⁾ anzuführen. Er bestimmte die Mischungswärme im flüssigen Zustande für einige Metallpaare. Ich gebe seine Resultate umgerechnet auf 1 Gramm-atom der Legierung in folgender Tabelle, wo Q die entwickelte Wärme in Grammkalorien. Leider wurden nicht alle Versuche eines Metallpaares bei genau derselben Temperatur ausgeführt.

Sn + Pb 356 bis 383°		Sn + Zn 442 bis 460°		Sn + Bi 341 bis 359°		Sn + Hg 271 bis 313°		Pb + Hg 330 bis 354°		Pb + Bi 355 bis 382°	
At-Proz. Sn	Q	At-Proz. Sn	Q	At-Proz. Sn	Q	At-Proz. Sn	Q	At-Proz. Pb	Q	At-Proz. Pb	Q
12,3	— 167	6,8	— 280	24,5	0	10,2	— 96	9,4	— 67	12,7	+ 107
21,8	— 254	12,7	— 436	39,3	0	18,4	— 158	16,9	— 112	22,5	+ 179
35,8	— 339	22,5	— 589	56,5	— 16	33,6	— 227	28,8	— 158	36,7	+ 275
52,7	— 396	38,8	— 818	72,2	— 15	46,6	— 239	35,0	— 151	53,7	+ 302
69,1	— 354	53,8	— 716	83,9	— 16	64,3	— 206	44,7	— 112	69,9	+ 239
81,7	— 243	70,0	— 636	91,7	— 14	78,3	— 142	61,8	— 59	82,3	+ 146
89,9	— 132	82,3	— 369			87,8	— 88	76,4	— 15	90,3	+ 89
								86,6	— 2		

Man sieht, daß, mit Ausnahme von Pb + Bi, bei allen studierten Metallpaaren die Mischung im flüssigen Zustande Wärme absorbiert. Daher sollte nach Fig. 104 die Lösungswärme jedes Metalles dieser Paare größer sein, wie die reine Schmelzwärme desselben. Dies ist nun qualitativ in Übereinstimmung mit den von Spring³⁾ und Mazzotto⁴⁾ bestimmten Erstarrungswarmen einiger Legierungen von Sn + Pb und Sn + Zn, welche alle

¹⁾ Die Bestimmung von Mischungswarmen im flüssigen Zustande und Erstarrungswarmen von Gemischen wäre also auch noch eine Methode, um die Bildungswärme fester Mischungen zu bestimmen und dadurch ihre Existenz zu erkennen (S 207). Die Erstarrungswarmen der Gemische allein können hierzu natürlich nicht dienen. — ²⁾ Rendic Ist Lombard (2) 18, 165 (1885). — ³⁾ Bull Acad Bru. (3) 11, 355 (1886). — ⁴⁾ Mem Ist. Lomb. 16 1 (1891).

größer befunden wurden als die Summe der Schmelzwärmen der betreffenden Mengen beider Metalle.

Bei $\text{Pb} + \text{Bi}$, dem einzigen Fall wo die Mischungswärme entwickelt, ist auch die Erstarrungswärme aller Legierungen einer gefunden als die Summe der Schmelzwärmen der Bestandteile. Zuletzt ist bei $\text{Sn} + \text{Bi}$ bei mehr als 50 Proz. Sn die Mischungswärme schwach negativ gefunden; die graphische Darstellung der Werte macht es wahrscheinlich, daß bei geringem Sn-Gehalt die Werte schwach positiv ausfallen würden. Hiermit in Übereinstimmung fand Mazzotto bei Sn_{16}Bi und Sn_8Bi die Schmelzwärmen schwach größer, bei Sn_4Bi bis SnBi_8 schwach kleiner als die berechneten.

Für quantitative Schlüsse über die Lösungswärmen beider Metalle eines Paares in aufeinanderfolgenden Punkten ihrer Schmelzkurven sind jedoch auch diese Bestimmungen nicht brauchbar, weil die Erstarrungswärmen der Legierungen sich zusammensetzen aus 1. Erstarrungswärme des einen Metalles von einer bestimmten Anfangstemperatur bis zum eutektischen Punkte, wobei die Konzentration und die Temperatur sich fortwährend ändern, und 2. Erstarrungswärme des Eutektikums; während die Mischungswärmen nur für viel höher liegende Temperaturen bestimmt wurden. Doch läßt sich noch eine qualitative Übereinstimmung der Kurven für ein gleiches Metall in seinen Gemischen mit anderen ableiten. Denn der Betrag der negativen Mischungswärme des Zinns ist am größten mit Zink, kleiner mit Blei, noch kleiner mit Wismut. Und nun findet man in Fig. 89 und 90, daß die Sn-Kurve für das System Sn—Zn höher liegt, wie im System Sn—Pb, und im System Sn—Bi am niedrigsten. Ebenso liegt die Bi-Kurve mit Sn höher wie mit Pb, und die Pb-Kurve höher mit Sn wie mit Bi, gerade so wie es der Unterschied der Lösungswärmen erheischt. Strenge Schlüsse sind hier nicht möglich, weil ein Teil der Abweichungen auch aus der Bildung von Mischkrystallen zu erklären wäre (S. 208).

Es liegen jedoch auch mehrere direkte Bestimmungen von Lösungswärmen solcher Substanzen vor, deren Lösungskurve in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt wurden

So haben Speyers¹⁾ und Forch²⁾ folgende Werte für Naphtalin gefunden:

Losungsmittel	Q	Losungsmittel	Q
CH_3OH	— 4283 S	C_6H_6	— 4130 F
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	— 4861 S	CS_2	— 4485 F
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	— 5681 S	CHCl_3	— 3461 F
C_7H_8	— 4267 S	"	— 3852 S
"	— 4172 F	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	— 3593 F

Alle diese Werte sind integrale Lösungswärmen verdünnter Lösungen bei 20°. Die Losungsmittel folgen in der Reihe wachsender Löslichkeit des Naphtalins aufeinander. Die Kurven für die drei Alkohole liegen noch oberhalb Kurve I, Fig. 99, die Toluolkurve fällt nahezu mit Kurve 3 zusammen; die Kurve 4 daselbst gilt, wie früher besprochen wurde, für C_6H_6 und CS_2 , Nr. 7 für CHCl_3 . Die Kurve für Ather ist nicht bekannt.

Man sieht, daß diese Reihe nur teilweise mit der Reihe der Lösungswärmen übereinstimmt. Vielleicht wäre es besser, wenn die differentiellen Lösungswärmen bekannt wären, doch wird die starke Abweichung der alkoholischen Kurven damit wohl nicht erklärt, und weist wohl auf abweichende Molekularzustände in diesen Losungsmitteln.

Speyers (s. S. 281) hat noch für mehrere andere organische Stoffe Löslichkeit und Lösungswärme in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und nur bisweilen bessere Übereinstimmung in der Reihenfolge gefunden.

Zuletzt seien einige Bestimmungen von Pickering³⁾ über Lösungswärmen einiger Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln angeführt.

Er fand z. B. folgende Werte

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 156 (1896) — ²⁾ l. c. S. 280 — ³⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 871 (1888)

Losungsmittel	Jod	Schwefel
—	— 1485	— 11
Benzol . .	— 3057	— 10
Chloroform	— 3007	— 17
Tetrachlorkohlenstoff	— 2891	— 14
Schwefelkohlenstoff	— 2504	— 19
Alkohol .	— 857	—
Ather	— 768	— 1 19

	Hg Cl ₂	Ca Cl ₂ . 6 aq	Mg N ₂ O ₆ . 6 aq	Ca N ₂ O ₆ aq
Wasser	— 2116	— 4251	— 4547	— 835
Alkohol .	0	— 2563	+ 936	— 183

Alle diese Werte sind integrale Lösungswärmen bei 1° in 200 bis 400 Mol. Losungsmittel, für 1 Mol. Salz oder 1 Mol. der Elemente. Die erste Ziffer bei J und S ist die Schmelzwärme.

Aus diesen Tabellen sieht man, daß beim Jod alle angeführten Lösungswärmen erheblich von der Schmelzwärme und auch untereinander abweichen. Dasselbe wird vermutlich auch wohl mit den differentiellen Lösungswärmen in den gesättigten Lösungen der Fall sein, und wenn dafür die Reihenfolge dieselbe bleibt wie die obige, so wurde man daraus schließen können, daß die Löslichkeit des Jods in den genannten Lösungsmitteln von Benzol bis Ather zunehmen sollte. Nach Arctowski (S. 251) wächst die Löslichkeit in der Reihe CS₂, CHCl₃, C₆H₆, Ather. Die Übereinstimmung ist also nur teilweise.

Beim Schwefel ist die Löslichkeit in Benzol vom Vergleich auszuschließen, weil hierfür wegen der Bildung zweier Schmelzen keine kontinuierliche Lösungskurve besteht. Die Löslichkeit in Ather (0,97 Proz.) ist kleiner wie diejenige in CHCl₃ (1,25 Proz.), was mit den Werten der Lösungswärmen übereinstimmt. Bei CS₂ ist sie dagegen viel größer (38,7 Proz.), was mit der Wärme in Widerspruch steht. Dergleichen Abweichungen waren also auf Unterschiede im Molekularzustande der Lösung zurückzuführen.

Dies zeigt sich sehr deutlich bei der Betrachtung der letzten Tabelle. Die darin angeführten Lösungswärmen von Salzen sind alle in Alkohol viel kleiner negativ als in Wasser oder sogar positiv¹⁾. Daraus würde man folgern, daß die Löslichkeit bei 18° in Alkohol größer wie in Wasser sein sollte, während tatsächlich der umgekehrte Fall vorliegt. Diese starke Abweichung der Ergebnisse weist auf den starken Einfluß, den die Ungleichartigkeit des Lösungszustandes in beiden Lösungsmitteln auf die Lage der Löslichkeitskurve hat.

Wir kommen also zum Schluß, daß die vorhandenen Daten über Mischungs- oder Lösungswärmen nur in wenigen Fällen Schlüsse über die Reihenfolge der Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln erlauben.

Van Laar hat daher umgekehrt versucht, seine Formel (9) an ein paar Beispielen zu prüfen, indem er aus dem Anfang der Kurve die Schmelzwärme und aus dem weiteren Verlauf die Koeffizienten α und r und damit die T -Werte für die ganze Reihe der x -Werte berechnete und mit den Beobachtungen verglich.

Ich teile zuerst die (nicht publizierten) Berechnungen mit für die Schmelzkurven des Naphtalins mit CS_2 , nach Étard (Fig. 99, Kurve 4). Hierfür leitete van Laar aus der Kurve ab:

$$Q = 3816 \quad \alpha = 0,038 \quad r = -0,4$$

und berechnete damit die Tabelle (a. f. S. oben).

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Temperaturen ist also sehr gut, mit Ausnahme der drei letzten Temperaturen. In dieser Gegend läuft die Kurve aber bereits so steil, daß ein kleiner Fehler in x einen sehr großen in T ergibt.

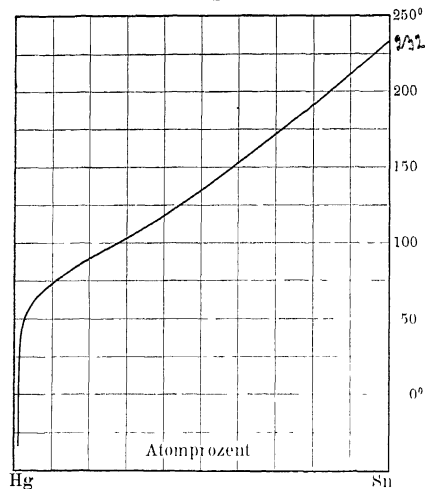
Die Lösungswärme wird gefunden durch Multiplikation von

¹⁾ Pickering findet dasselbe auch für viele (nicht für alle) anhydrierte Salze. Da dieselben aber bei 18° nicht als solche neben der Lösung bestehen können, sondern feste Hydrate oder Alkoholate bilden, so können ihre Lösungswärmen nicht zum Vergleich benutzt werden. Die angeführten Salze sind dagegen neben wässriger Lösung bei 18° beständig, ob dieses auch neben alkoholischer Lösung der Fall ist, steht nicht ganz fest. Vielleicht ist dadurch auch die Abweichung zu erklären.

x	Zähler	$T - 273$		Differenz
		berechnet	gefunden	
1	1	80°	80°	0
0,847	1,00101	69,8	70	— 0
0,693	1,00465	59,1	60	— 0
0,553	1,01127	48,7	50	— 1
0,442	1,01959	39,6	40	— 0
0,336	1,03108	29,8	30	— 0
0,253	1,04312	20,5	20	+ 0
0,182	1,05615	10,4	10	+ 0
0,128	1,06810	0,1	0	+ 0
0,088	1,07836	— 10,5	— 10	— 0
0,062	1,08566	— 20	— 20	0
0,041	1,09202	— 30,8	— 30	— 0
0,022	1,09803	— 45,9	— 40	— 5
0,014	1,10071	— 56	— 50	— 6
0,007	1,10311	— 70	— 60	— 10

Q mit dem Zähler; sie wächst also von 3816¹⁾ bis 4217, wenn der Naphtalingehalt der gesättigten Lösung von $x =$ bis

Fig. 105.



$x = 0,007$ abnimmt. Die Mischung von flüssigem Naphtalin mit CS_2 sollte also Wärme absorbieren. Die Bestätigung hiervon steht noch aus, wohl aber stimmt die Lösungswärme bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut mit der von Forch bestimmten (Tabelle S 297).

Weiter hat van Aar die aus Versuchen von van Heteren²⁾ bekannte Schmelzkurve des Zinns

¹⁾ Die berechnete Schmelzwärme stimmt jedoch nicht mit dem experimentell bestimmten Wert (Tabelle S 277). — ²⁾ Dissertation, Amsterdam 1902. Die Schmelzkurve des Zinns dehnt sich bis $-34,5^\circ$ aus. Darunter tritt als feste Phase entweder eine Verbindung oder Mischkristalle auf. Auch Puschin, Zeitschrift anorg. Chem. 36, 201 (1903) erhielt eine analoge Kurve; jedoch achte ich seine Schlüsse weniger wichtig.

(Fig. 105) in seinen Legierungen mit Hg berechnet, die sich von der Naphtalinkurve durch einen Inflexionspunkt unterscheidet.

Er leitete aus der Kurve ab:

$$Q = 2550 \quad \alpha = 0,0453 \quad r = -0,74$$

und berechnete damit:

x	Zähler	$T - 273$		Differenz
		berechnet	gefunden	
1	1	232°	232°	0° —
0,8995	1,0005	211,6	211,6	0 —
0,8284	1,0018	197,5	198,6	— 1,1
0,7662	1,0036	185,2	183,7	+ 1,5
0,7031	1,0066	172,8	173,0	— 0,2
0,6144	1,0132	155,6	155,2	+ 0,4
0,4999	1,0286	134,3	133,4	+ 0,9
0,4027	1,0519	117,3	115,2	+ 2,1
0,3533	1,0697	109,3	107,4	+ 1,9
0,3246	1,0826	105,0	103,4	+ 1,6
0,3187	1,0856	104,0	102,4	+ 1,6
0,2896	1,1016	99,9	99,0	+ 0,9
0,2845	1,1048	99,2	98,8	+ 0,4
0,2523	1,1270	95,0	95,4	— 0,4
0,2453	1,1324	94,1	94,0	+ 0,1 —
0,2037	1,1703	89,3	90,0	— 0,7
0,1811	1,1957	86,8	88,4	— 1,6
0,1079	1,3121	78,9	79,7	— 0,8
0,0517	1,4579	65,5	65,2	+ 0,3
0,0121	1,6114	22,9	25,0	— 2,1
0,0097	1,6223	15,7	15,0	+ 0,7
0,0059	1,6403	— 0,1	0,0	— 0,1
0,0036	1,6516	— 14,9	— 18,8	+ 3,9

Die gefundene Kurve wird also über eine Strecke von 255° sogar für den unteren steilen Teil mit großer Genauigkeit durch die Berechnung wiedergegeben. Die Lösungswarme wächst hier viel stärker als auf der Naphtalinkurve, nämlich von 2550 bis $1,6516 \times 2550 = 4250$, wenn x von 1 bis 0,0036 abnimmt. Daher sollte die Mischung von flüssigem Zinn mit Quecksilber bedeutend Wärme absorbieren. Aus den Versuchen von Mazzotto (Tabelle S. 295) läßt sich die differentielle Mischungswarme für 1 Atom Zinn mit nahezu reinem Quecksilber auf etwa 800 cal

schätzen, während sie aus der Zunahme der Lösungswärme auf $4250 - 2550 = 1700$ sich ergibt. Die Wärmeabsorption sollte demnach bei niedrigen Temperaturen noch viel stärker sein als bei $\pm 300^\circ$; ein genauer Vergleich ist also ohne weitere Experimente nicht möglich.

Durch die starke Zunahme der Lösungswärme beim Verfolgen der Kurve wäre hier das Auftreten eines Inflexionspunktes in der Kurve zu erklären, worauf S. 293 bereits hingewiesen wurde. Denn, wenn $Q = 2550$ und $T_0 = 273 + 232 = 505$, so wäre $\varphi = \frac{2550}{505} = 5,05$, also die ideale Schmelzkurve des Zinns ohne Inflexionspunkt. Die geänderte Lösungswärme erklärt dann die geänderte Form der Kurve.

Neben dieser Auffassung ist jedoch noch eine andere möglich. Nach Person (Tabelle S. 283) ist die Schmelzwärme des Zinns pro 1 Atom $= 1690$ cal., also etwa 1,5 mal kleiner wie der aus dem Anfang der Schmelzkurve abgeleitete Wert. Nimmt man an, daß diese Zahl richtig ist, so wäre die Depression des Schmelzpunktes etwa 1,5 mal zu klein. Dies könnte auf zweierlei Weise erklärt werden. Zuerst durch die Annahme, daß sich aus den Lösungen nicht reines Sn, sondern Mischkrystalle ausscheiden. Diese Annahme ist aber mit Sicherheit durch van Heteren widerlegt, indem er durch Potentialmessungen fand, daß sich sogar bei 25° noch reines oder beinahe reines Zinn ausscheidet.

Als zweite Erklärung bliebe dann noch übrig, daß das Quecksilber nicht einatomig, sondern zu einem Betrag von etwa 1,5 associiert in den zinnreichen Lösungen vorkommt. Nimmt man 1690 für die Schmelzwärme, dann ist $\varphi = \frac{1690}{505} = 3,35$, also der Inflexionspunkt zu erwarten. Er kann aber durch den Zuwachs der Lösungswärme ausgeprägt werden. Daß die Lösungswärme jedenfalls stark ansteigt, wird dadurch bewiesen, daß van Heteren die differentielle Lösungswärme in der gesättigten Lösung bei 25° für 1 Atom Zinn auf elektrischem Wege gleich 3000 cal fand. Nach der Berechnung von van Laar wäre dieser Wert dagegen $1,6114 \cdot 2550 = 4110$. Es kommt

nich also am wahrscheinlichsten, daß die Schmelzwärme nach Person nahezu richtig ist und daß Hg als associiert anzunehmen ist. Die Abweichung der Sn-Kurve von der idealen Gestalt wäre also teilweise aus der Änderung der Lösungswärme, teilweise aus der Association des Quecksilbers und der eventuellen Änderung desselben zu erklären.

Van Laar hat weiter noch versucht¹⁾, die Schmelzkurven des Silbers in Gemischen mit Blei und Zinn (Fig. 88, S. 198) auf ähnliche Weise zu berechnen. Es gelang hierbei aber nicht, mit konstanten Werten für α und r in der Gleichung (9) dieselben wiederzugeben. Daher müssen in diesen Legierungen entweder noch Änderungen in der Molekelgröße der gelosten Komponenten beim Fortschreiten auf der Kurve oder Bildung von Mischkrystallen oder beides angenommen werden. Jedenfalls lehrte die Berechnung, daß auch in diesen Beispielen die Lösungswärme des Silbers bei abnehmender Konzentration desselben sich stark vergrößert.

e) Einfluß veränderter Annahmen über den Molekularzustand der gelösten Komponenten. Bei der Betrachtung des Einflusses der Änderungen in der Lösungswärme wurde vorausgesetzt, daß der Molekularzustand der beiden Komponenten in der Lösung ein bestimmter und in allen Konzentrationen gleichbleibender war.

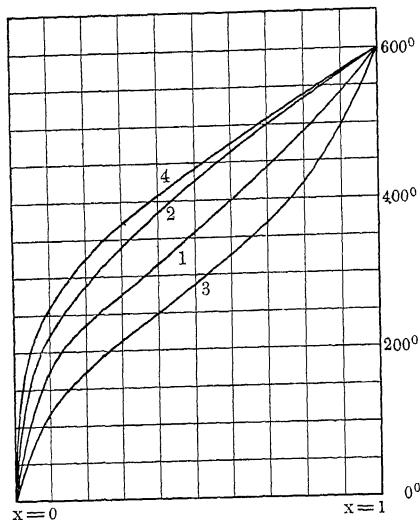
Jetzt wollen wir den Einfluß von Änderungen im Molekularzustande auf die Lage der Schmelzkurve besprechen. Wenn wir den Fall ausschließen, daß beide Komponenten sich in der Lösung zu einer oder mehreren Verbindungen vereinigen, so bleibt als mögliche Änderung nur Association oder Dissociation (gewöhnliche oder Ionsation) einer oder beider Komponenten übrig. Wir beschränken uns in erster Linie auf den Fall, daß der Molekularzustand sich nicht mit der Konzentration und der Temperatur ändert. Betrachten wir zuerst, wie sich eine veränderte Annahme geltend macht, wenn sie diejenige Komponente betrifft, die sich nicht im festen Zustande ausscheidet. Um die

¹⁾ Kon Akad Wet Amsterdam, Juni 1903

Gedanken zu fixieren, nehmen wir an, daß B die Komponente ist, deren Schmelzkurve studiert wird; A befindet sich dann nur in der Lösung.

Denken wir uns für B einen Stoff mit einem φ -Wert gleich 2

Fig. 106.



und $T_0 = 600$, so stellt in Fig. 106 die Kurve 1 die ideale Schmelzkurve von B dar.

Damit die experimentell bestimmte Kurve hiermit zusammenfiel, müßte nicht nur die Lösungswärme von B immer der Schmelzwärme gleich bleiben, sondern auch die Konzentration an A mit einer richtigen Annahme über dessen Molekularzustand berechnet sein. Hatte man dagegen die Molekulargröße von A zweimal zu

klein angenommen, also A_1 statt A_2 oder zwei Ionen statt A , so waren alle Konzentrationen an A größer genommen als die wahren. Statt der Kurve 1 wurde also eine mehr nach links liegende Kurve 2 gefunden sein. Der Unterschied geht aus folgender Tabelle hervor:

Kurve 1 Gehalt an A_2	Kurve 2 Gehalt an A_1	Kurve 1 Gehalt an A_2	Kurve 2 Gehalt an A_1
5	9,52	60	75,00
10	18,18	70	82,15
20	33,33	80	88,89
30	46,15	90	94,74
40	57,14	95	97,43
50	66,67		

Hatte man umgekehrt die Molekulargröße von A zweimal größer angenommen als die wahre (also A_2 statt A_1 oder A_1 statt zwei Ionen), so wurde man statt der idealen Kurve die

mehr nach rechts liegende Kurve 3 bekommen haben, weil die molekularen Konzentrationen von A kleiner berechnet waren, als der Wirklichkeit entsprach:

Kurve 1 Gehalt an A_1	Kurve 3 Gehalt an A_2	Kurve 1 Gehalt an A_1	Kurve 3 Gehalt an A_2
5	2,56	60	42,86
10	5,26	70	53,85
20	11,11	80	66,67
30	17,65	90	81,82
40	25,00	95	90,48
50	33,33		

Die Kurven 2 und 3 können jedoch ebenso durch eine falsche Annahme über den Molekularzustand der Komponente B auftreten, und es entsteht dann die Kurve 2, wenn man für B die Molekel zweimal zu groß (also B_2 statt B_1 oder B_1 statt zwei Ionen) annimmt, und die Kurve 3, wenn man die Molekelgröße umgekehrt zweimal zu klein annimmt. Man sieht das sofort, wenn man mit diesen Voraussetzungen die veränderte Konzentration berechnet, und findet dann Werte für B , welche die in obigen Tabellen für die Kurven 2 und 3 gegebenen Werte für A zu 100 ergänzen. Man bekommt also für die Schmelzkurve von B statt der idealen Kurve 1:

die Kurve 2, wenn die Molekelgröße von A zweimal zu klein oder diejenige von B zweimal zu groß genommen wird,

die Kurve 3, wenn die Molekelgröße von A zweimal zu groß oder diejenige von B zweimal zu klein genommen wird.

Bei anderen Voraussetzungen wurden natürlich noch andere von 1 abweichende Kurven erhalten werden

In den meisten Fällen wird man aus der Natur der beiden Komponenten und den erworbenen Kenntnissen über associierende und dissoziierende Stoffe wohl die richtige Wahl der Zustände der beiden Komponenten in der Lösung treffen und daher sich überzeugen können, ob bei dieser Wahl eine ideale Schmelzkurve erhalten wird

Ist dies nicht der Fall, so wird man versuchen könne, ob durch Änderung der Annahme über den Molekularzustand von A oder von B die Kurve in eine ideale Schmelzkurve umzuwandeln ist. Gelingt dies, so giebt diese Kurve durch ihre Gestalt sofort den φ -Wert für die feste Komponente an. Fraglich bleibt dann aber im allgemeinen noch, ob man eine veränderte Annahme über die Molekulargröße von A oder von B in der Lösung machen soll.

Gesetzt man hätte z. B. eine Kurve 2 bekommen, bei Annahme der Molekulargrößen A_1 und B_1 , so ist dieselbe auf eine ideale Kurve 1 zurückzuführen, indem man entweder die Molekulargrößen A_1 und $B_{1/2}$, oder A_2 und B_1 annimmt. Hierzwischen ist nur eine Entscheidung möglich bei Kenntnis der Schmelzwärme der festen Komponente B^1).

Aus derselben ist nämlich sofort abzuleiten, ob man B oder $B_{1/2}$ als Molekulargröße in der Lösung annehmen soll, oder der Wert von $\varphi = \frac{Q}{T}$ pro Molekel der Komponente B durch die Gestalt der Kurve 1 bedingt wird (in Fig. 106 galt die Kurve für $\varphi = 2$). Es ist also nur zu sehen, ob dieser Wert für B_1 oder für $B_{1/2}$ erreicht wird. Steht die Molekulargröße für die Komponente B fest, so ist auch diejenige für A festgelegt.

¹) Dieselbe ist entweder aus thermochemischen Messungen zu bestimmen oder durch Schmelzpunkterniedrigungen von B mittels solcher Stoffe, über deren Molekulargröße in B gelöst kein Zweifel sein kann. Es sei nämlich erinnert, daß in der Theorie der verdünnten Lösungen die Erniedrigung beim Lösen von 1 Mol. A in 100 g B durch $\frac{0,02 T^2}{q}$ ausgedrückt wird, worin q die Schmelzwärme von 1 g B . Hieraus ist q also zu berechnen, frei von jedweder Annahme über die Molekulargröße von B in den Lösungen.

²) Es kommt hier ein scharfer Gegensatz mit der Theorie der verdünnten Lösungen zum Vorschein. Denn dieselbe sagt, daß die Gefrierpunktsdepression nichts lehrt kann über die Molekulargröße der festen Komponente in den Lösungen. Es laßt sich nun deutlich zeigen, daß dies nur wahr ist, wenn man sich auf die Betrachtung der oberen Stufen der Schmelzkurve beschränkt. Nehmen wir z. B. die Schmelzkurve 2, Fig. 106. Wenn 1 unter der Voraussetzung der Molekulargröße B_1 gilt, tritt dafür an den Platz wenn man mit der doppelten Größe B_2 rechnet. Im Verlauf der Kurven sind nun für dieselben Erniedrigungen die Konzentrationen von

findet, die Mischungswärme mittels seiner in Gleichung (9) eingeführten Koeffizienten α und r dargestellt und damit die Lösungswärme berechnet werden kann¹⁾; doch werden in solchen Fällen ganz sicher diese Koeffizienten mit der Temperatur sich ändern, also doch die Anwendung dieser Gleichung für die ganze Kurve unmöglich sein. Auch ist es unbedingt nötig, die Lösungswärmen experimentell für kleine Teilstücke der Kurve zu bestimmen, da sonst bei Berechnung von α und r aus diesen Kurven leicht falsche Daten bekommen werden, weil man dann auf Rechnung veränderter Lösungswärme schiebt, was teilweise der Änderung des Molekularzustandes der Lösung entstammt.

Was die zu benutzende Differentialgleichung betrifft, so ist dafür die Gleichung (3) von van 't Hoff (S. 272) nicht zu gebrauchen, weil diese sozusagen die Bruttokonzentration x enthält, also voraussetzt, daß keine Änderung in Association oder Dissociation der Lösungsbestandteile beim Fortschreiten auf der Kurve stattfindet.

Van 't Hoff hat später²⁾ diese Formel für den jetzt betrachteten Fall umgeändert in

$$\frac{d \log x}{dt} = \frac{Q}{2i T^2} \quad (10)$$

worin i wieder angibt, in wieviele Teile eine Molekel des gelösten Stoffes bei der betrachteten x und T zerfallen ist

Diese Formel ist danach von Rudolphi³⁾ und von Nernst⁴⁾ auf mehrere Weisen umgeändert, mit dem Zweck, sie besonders für wässrige Lösungen von Elektrolyten anwendbarer zu machen. Sie führten dazu den Dissoziationsgrad und seine Änderung mit der Temperatur ein und zerlegten die Lösungswärme in Lösungswärme des nichtionisierten Salzes und Ionisationswärme

Van Laar⁵⁾ zeigte aber, daß sowohl die ursprüngliche Ab-

¹⁾ So für Mischungen von H_2O mit HCl , HBr , HJ , HNO_3 und H_2SO_4 , dagegen nicht mit Essigsäure. Die Berechnungen wurden nicht publiziert. Ich komme auf diesen Punkt im dritten Hefte, wo die Lösungswärmen dieser hydratbildenden Stoffe ausführlicher besprochen werden, zurück.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 147, 547 (1895). — ³⁾ Ibid. 17, 277 (1895). —

⁴⁾ Ibid. 26, 699 (1898). — ⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 457 (1894) und 18, 274 (1895) oder Lehrb. mathem. Chemie

leitung von van 't Hoff, wie diese angebrachten Änderungen nicht einwandfrei sind, und gab selber genauere Formeln, sowohl mit Berücksichtigung des Molekularzustandes des gelösten Stoffes wie desjenigen des Lösungsmittels. Es entwickelte sich hierüber ein langer Streit zwischen ihm und Noyes¹⁾, welcher größtenteils dem Mißverständnisse entstammte, als ob Q in den Formeln (3) und (10) die integrale Lösungswärme bis zur Sättigung sei, während dafür die differentielle Lösungswärme zu nehmen ist.

Ich sehe hier aber von der Wiedergabe der verwickelten Formeln ab, weil dieselben zu äußerst wenig Prüfungen Veranlassung gegeben haben. Es ist wegen ihrer Gestalt wohl keine andere Prüfung möglich, als eine Berechnung von Q zwischen zwei benachbarten Temperaturen, wenn man x und z durch Bestimmung der Löslichkeiten und des Leitungsvermögens festgestellt hat und ußerdem für kleine Temperaturintervalle Q unabhängig von der Temperatur voraussetzt. Dergleichen Berechnungen sind zuerst von Goldschmidt und von Maarseveen²⁾ an Silberacetat, -propionat und -isobutyrat und o-Nitrobenzoesäure angestellt, welche eine etwas bessere Übereinstimmung mit der Formel von van Laar, wie mit Formel (10) ergaben. Noyes³⁾ berechnete die Q -Werte nochmals für o-Nitrobenzoesäure und für $KClO_4$ und fand Übereinstimmung mit seiner Formel bis auf resp 7,6 und 1,1 Proz. In diesen Berechnungen hat man jedoch teilweise die Q -Werte aus Mangel an anderen Daten oder fehlerhafter Einsicht nicht mit der differentiellen Lösungswärme, sondern mit der experimentell bestimmten integralen Lösungswärme verglichen⁴⁾. Im allgemeinen können die Unterschiede hierzwischen sehr groß sein (S 290). Hier sind sie vielleicht ziemlich klein, weil die Sättigungskonzentrationen in den geprüften Fällen sehr gering waren. Aus derselben Ursache hat van 't Hoff bei der ersten Anwendung seiner Formel (3) (S 268) leidliche Übereinstimmung bekommen.

¹⁾ Die Literaturangabe findet sich Zetschr f phys Chem 43, 513 (1903) — ²⁾ Ibid 25, 98 (1898) — ³⁾ Ibid 43, 513 (1903) — ⁴⁾ Nur bei den Silbersalzen wurde die differentielle Lösungswärme (nahezu richtig) bestimmt, indem man dieselben durch doppelte Umsetzung präcipitierte.

Da diese Prüfungen nur über ein Temperaturintervall von 10° stattfanden, sind sie natürlich ungeeignet, einen Einblick zu geben, wie die allgemeine Gestalt der idealen Kurve durch die fortschreitende Änderung des Molekularzustandes der einer oder der anderen Komponente abgeändert wird. Diesen Einblick gewährt aber wohl eine Betrachtung der Fig. 106.

Setzen wir zuerst voraus, daß nur die feste Komponente B ihren Molekularzustand in der Lösung von $x = 0$ bis $x = 1$ kontinuierlich ändert von B_1 bis B_2 . Sei Kurve 1 die ideale Kurve für den φ -Wert, der mit der Molekulargröße B_1 übereinstimmt, so ist Kurve 4 die ideale Kurve für den Fall, daß B_2 die Molekulargröße ist. Wenn wir nun weiter voraussetzen, daß die Konzentration auf B_2 berechnet wird, so wird die reelle Schmelzkurve nahe am Schmelzpunkt mit der Kurve 4 zusammenfallen, weil diese Kurve für die Molekulargröße B_2 des gelosten Stoffes gilt und die Konzentration hierauf auch berechnet ist.

Das untere Stück der Kurve sollte aber für B_1 gelten also mit der Kurve 1 zusammenfallen müssen. Wenn aber die Berechnung der Konzentration mit B_2 stattfindet, so ist das angenommene Molekulargewicht von B zweimal größer als das wirkliche, deshalb tritt Kurve 2 an die Stelle von 1 (S. 304). Also wird die reelle Kurve im unteren Stück mit der Kurve 2, im oberen Stück mit der Kurve 4 zusammenfallen, in Wirklichkeit also sich zwischen diesen beiden bewegen, für den Fall, daß sich das Molekulargewicht von B_1 für $x = 0$ bis 1 für $x = 1$ ändert.

Hätte man dagegen die Konzentration nicht auf B_2 , sondern auf B_1 berechnet, so muß das untere Stück der reellen Kurve mit 1 zusammenfallen, weil diese Kurve für B_1 gilt und die Konzentration hierauf berechnet gedacht wurde. Das obere Stück sollte mit Kurve 4 zusammenfallen, weil diese für B_2 gilt. Jedoch ist jetzt die Konzentration auf B_1 statt B_2 berechnet, daher die Molekulargröße zweimal zu klein angenommen, deshalb tritt an die Stelle von 4 eine Kurve, die sich zu 4 verhält wie 3 zu 1 (S. 305). Diese Kurve fällt oben mit 1 zusammen, verläuft aber im übrigen etwas höher.

Also wird die reelle Kurve am oberen Ende mit letztgenannter Kurve, am unteren mit Kurve 1 zusammenfallen

Wir sehen also, daß — sei es, daß man mit B_1 oder B_2 rechnet — die reelle Kurve sich bei gradueller Änderung der Molekulargroße von B doch nur wenig von der Lage entfernt, welche sie im idealen Fall haben würde, wo das Molekulargewicht von Anfang zu Ende B_1 oder B_2 bliebe. Beispiele, die hierher gehören, waren die Kurven von Stoffen wie Schwefel, Eis und Essigsäure, wenn für A Nichtelektrolyte mit normaler Molekulargroße gewählt wurden. Bei Schwefel und Essigsäure, wo mehrere derartige Kurven früher gegeben sind (Fig. 98 und 100), zeigten sich bedeutende Unterschiede, die also wohl auf große Änderungen in der Lösung deuten. Keine derselben wurde bisher geprüft.

Eiskurven sind erst in der letzten Zeit für Lösungen von Nichtelektrolyten bei größeren Konzentrationen mit Genauigkeit bestimmt worden. So von Roth¹⁾ für Lösungen von Glukose und Chloralhydrat. Erstere war konkav zur x -Achse, letztere zuerst konvex, später konkav, während für die Formel H_2O sowohl wie für H_4O_2 die Eiskurve ganz konkav sein sollte, da φ resp. 5,275 oder 10,55, also jedenfalls größer als 4 ist. Roth versuchte die Prüfung einer Formel von Jahn²⁾ für konzentrierte Lösungen, aber ohne experimentelle Bestimmung der Lösungswärmen und ohne Berücksichtigung der möglichen Änderung der Molekelgröße des Wassers.

Betrachten wir zweitens den Fall, daß nur das Molekulargewicht des Lösungsmittels A sich von $x = 0$ bis $x = 1$ kontinuierlich von A_2 bis A_1 ändert. Sei 1 wieder die ideale Kurve, die der wirklichen Molekelgröße von B zukommt. Denken wir uns die Konzentration auf A_1 berechnet, so stimmt dies mit dem Zustande von A am oberen Ende der Kurve. Am unteren ist dagegen das Molekulargewicht von A in der Berechnung zweimal zu klein genommen, deshalb (S. 304) tritt hier Kurve 2 an die Stelle von 1. Die reelle Kurve wird also am oberen Ende mit 1, am unteren mit 2 zusammenfallen. Hatte man umgekehrt

¹⁾ Zeitschr f phys Chem 43, 539 (1903) — ²⁾ Ibid 41, 267 (1902)

die Konzentration auf A_2 berechnet, so sieht man leicht ein, daß die reelle Kurve am unteren Ende mit 1, am oberen mit zusammenfallen würde.

In beiden Fällen erfährt die ideale Kurve also eine bedeutendere Änderung wegen der graduellen Dissociation des Lösungsmittels, als durch diejenige des gelosten Stoffes verursacht wurde. Hierauf waren, jedenfalls teilweise, die stärkeren Abweichungen der Lösungskurven von normalen Stoffen in assoziierenden Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkoholen, zurückzuführen, wovon wir bei den Naphtalin- und Benzolkurven (Fig. 99) viele Beispiele gefunden haben. Ein anderer Teil der Abweichungen entspricht in solchen Beispielen den Änderungen der Lösungswärmen. Ohne genauere Kenntnis der letzteren sind daher keine Berechnungen anzustellen.

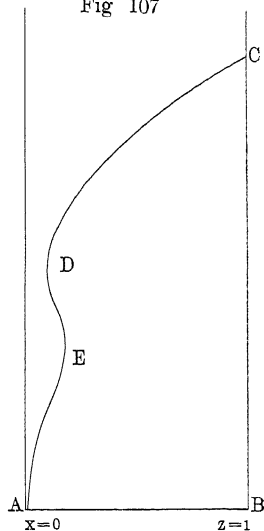
Treten in dritter Linie Änderungen des Molekularzustandes beider Komponenten in der Lösung zu gleicher Zeit auf, so erhält man, daß die Abweichungen der Kurven von der idealen Gestalt sowohl deswegen, wie wegen der Änderung der Lösungswärmen noch bedeutender werden können. Hierzu gehören Beispiele wie die Eis- und Essigsäurekurven für alkoholische Lösungen und die Eis- sowohl als die Salzkurven für wässrige Lösungen von Elektrolyten. Auch hier ist mit Berechnungen nichts anzufangen ohne genaue Kenntnis der Lösungswärmen¹⁾. Da die Alkohole sowohl als die meisten (flüssigen) Salze mit Wasser bedeutende positive Mischungswärmen geben, wird die Schmelzwärme des Eises bei steigender Konzentration der Lösungen sicher kleiner werden, und damit ist eine Ursache gegeben für die stark zur x -Achse konkave Form der Eiskurve mit Alkohol²⁾ und mit vielen Salzen nach früheren Untersuchungen von Rudolff und de Coppet und späteren, von den S. 223 genannten Autoren. Doch wurden auch konvexe Eiskurven gefunden bei Lösungen von Essigsäure,

¹⁾ Daher sind die Berechnungen von Jones und Murray über die Association von Wasser, Essigsäure und Ameisensäure in ihren gegenseitigen Gemischen [Amer. Chem. Journ. 30, 193 (1903)] aus ihren Schmelzkurven nicht richtig. Überdies dehnen sie das Gesetz der verdünnten Lösungen auf viel zu große Konzentrationen aus. — ²⁾ Siehe die Übersicht bei Barendrecht Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 234 (1896)

Glykokoll (Roth, l. c.), und Alkalisalzen und konvex-konkave Kurven bei den Chloriden zweiwertiger Metalle von Jones und Chambers. Keine einzige dieser Kurven wurde in ihrer vollen Ausdehnung rechnerisch verfolgt, sodaß wir vom Grade der Änderung der Molekularzustände beider Komponenten bis jetzt nur ein sehr dürftiges Bild haben.

In allen diesen Beispielen begegnen wir jedoch nur einer graduellen, keiner prinzipiellen Änderung der Gestalt der idealen Schmelzkurven. Eine solche tritt erst dann ein, wenn die Kurve bei Temperaturerniedrigung nicht fortwährend zu geringeren Werten für die Konzentration der gelosten Komponente führt, aber zeitweise zu größeren, wie der Teil *DE* der Kurve in Fig. 107. In diesem Teil ist dx/dt negativ, daher muß hier auch die (zugeführte) Lösungswärme negativ, also die Auflösung in der gesättigten Lösung mit Wärmeentwicklung verknüpft sein.

Fig 107



Wie wir früher sahen, ist dies nur möglich, wenn die Mischung der flüssigen Komponenten bedeutende Wärmeentwicklung giebt (S. 289). Dies nun scheint bei normalen Stoffen niemals bedeutend genug zu sein, um das Zeichen der Lösungswärme umzukehren. Sogar bei den anomalen, die ihren Molekularzustand in der Lösung ändern, ist es nur dann beobachtet, wenn sie sich im festen Zustande und demnach wahrscheinlich auch im flüssigen mit dem Lösungsmittel verbinden. Wir haben unter den oben angeführten Beispielen kein einziges mit einer derartig abweichenden Lösungskurve begegnet. Bei der Besprechung der hydratisierenden Salze im dritten Heft werden wir dagegen mehrere Beispiele antreffen. Nach den jetzigen Erfahrungen tritt die abnorme Richtung der Kurve dann nur bei der Salzkurve, niemals bei der Eiskurve auf, was wohl mit dem Umstande zusammenhängt, daß die Lösungen solcher Salze bei 0° und niedriger salzarm und wasserreich sind, so daß eine Änderung im

Molekularzustände durch die Auflösung beim Salz mehr in Gewicht fällt.

5 Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Stoffe.

a) Allgemeines. Im vorigen haben wir die Schmelzkurven einer und derselben Komponente mit verschiedenen Zusätzen, oder mit anderen Worten die Löslichkeitskurven eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln, ihre Übereinstimmung mit der idealen Schmelz- oder Lösungskurve und die Abweichungen von derselben diskutiert. Als Gegenstück dazu wollen wir jetzt die Löslichkeiten verschiedener Stoffe in denselben Lösungsmitteln betrachten.

Es versteht sich von selbst, daß ein solcher Vergleich nur in beschränktem Maße Bedeutung haben kann. Wir müssen uns natürlich auf die Betrachtung solcher Stoffe beschränken, die mit dem gewählten Lösungsmittel in allen Verhältnissen flüssige Mischungen geben können und keine feste Verbindung damit eingehen; aber selbst dann bleiben noch vielerlei Kategorien übrig. Es hat keinen Sinn, Stoffe aus verschiedenen Kategorien miteinander zu vergleichen, von denen wir im Voraus wissen, daß die Zustandsänderungen bei der Lösung sehr abweichend sind, wie z. B. bei Leitern und Nichtleitern.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze unter sich, die bis jetzt am meisten betrachtet sind, bieten sehr wenig Aussicht zum Auffinden von allgemeinen Gesetzen. In früherer Zeit hat man für analoge Salze nahe verwandter Metalle einige qualitative und lediglich empirische Beziehungen gefunden¹⁾

In der letzten Zeit haben Rossi²⁾ und Rabe³⁾ gemeinlich ein mehr quantitatives Gesetz aufzufinden für die Löslichkeit analoger Salze solcher Metalle, die einander in ihrer chemischen Natur sehr nahe stehen oder auch der gleichen Gruppe des periodischen Systems angehören. Die Anzahl Molekeln der Salze, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen, sollte nämlich in einfachem Verhältnisse zu einander stehen

¹⁾ Siehe u. a. Kremers, Pogg. Annal. 92, 197–94, 87, 255 u. ff. —

²⁾ Gazz. chim. 31, II, 502 (1901) und Centralbl. 1902, I 171 — ³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 154 (1902)

Die mitgeteilten Werte (speciell diejenigen von Rossi) beziehen sich teilweise auf Salze mit verschiedenem Gehalt an Hydratwasser; die Einfachheit der Verhältnisse laßt sehr viel zu wünschen übrig, und da sie sich mit der Temperatur ändern (was doch wohl graduell sein muß, so lange die feste Phase sich nicht ändert), ist es sofort klar, daß die Einfachheit total illusorisch ist. Wir können somit diese Versuche bei Seite lassen.

Ein Versuch, Löslichkeitsverhältnisse von Elektrolyten auf rationelle Weise zu begründen, stammt von Bodländer¹⁾. Derselbe hat die Löslichkeiten von Jodiden, Bromiden, Chloriden, Fluoriden, Hydroxyden, Sulfiden und Sulfaten einer großen Reihe von Metallen bei 20° aus den Bildungswärmen der festen Salze und den Zersetzungsspannungen ihrer Ionen zu berechnen gesucht und wenigstens der Größenordnung nach eine befriedigende Übereinstimmung mit den thatsächlich beobachteten Löslichkeiten bekommen, wenn er sich auf Salze beschränkte, die stark dissociert und wenig löslich sind. Sobald beide Bedingungen nicht erfüllt sind, ist es zur Zeit meistens unmöglich, die Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung festzustellen und die Berechnung versagt.

Eine weitere Ausdehnung dieser Gesichtspunkte haben Abegg und Bodländer²⁾ in einer späteren Abhandlung gegeben, worin sie die Ionenbildungstendenz oder Elektroaffinität als neues Prinzip zur Systematik der anorganischen Verbindungen in den Vordergrund gestellt haben und damit auch Betrachtungen über die Löslichkeit von Salzen mit Kationen und Anionen der meist verschiedenen Natur und Komplexität verknüpft haben.

Daß dieser Versuch zur Auffindung von allgemeinen Regeln oder wenigstens Gesichtspunkten für das enorme Heer der Elektrolyte, wie anregend und fruchtbar in vielen Hinsichten er auch ist, zur Kritik Veranlassung giebt, ist nicht zu verwundern.

Ostwald³⁾, Locke⁴⁾ und Noyes⁵⁾ haben mehrere Ein-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 55 (1898). — ²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 453 (1899) — ³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 182 (1900) — ⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 27, 105 (1902) oder Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 377 (1902) — ⁵⁾ Ibid. 42, 507 (1903)

wande erhoben, die nur teilweise von ihnen¹⁾ widerlegt sind. Die Kompliziertheit des Problems der Lösungserscheinungen bei so vielen verschiedenen Elektrolyten ist zu groß, um zu hoffen, es mit einem Blick zu umfassen.

Mir scheint speciell bedenklich, daß Schmelzpunkt und Schmelzwärme hierbei gänzlich außer Betracht geblieben sind, welche bei den idealen Lösungen die Faktoren sind, welche die Lösungskurven ganz beherrschen.

Während also die Zeit noch nicht gekommen ist, um für die verwickelten Verhältnisse der Lösungen von Elektrolyten strenge Gesetze ableiten zu können, ist dies für die Löslichkeit solcher Stoffe, die ideale Lösungen geben, wohl möglich. Wir wenden uns daher zu der Betrachtung derselben.

b) Ableitung des Löslichkeitsverhältnisses bei konstanter Temperatur. Betrachten wir die idealen Lösungskurven zweier beliebiger Stoffe 1 und 2, wobei 1 der Stoff sei mit dem niedrigeren Schmelzpunkt T_1 und 2 der Stoff mit dem höheren Schmelzpunkt T_2 , und seien die Schmelzwärmen Q_1 und Q_2 , so haben wir folgende Gleichungen für die beiden Kurven

$$l x_1 = \frac{Q_1}{2 T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T}\right) \quad \text{und} \quad l x_2 = \frac{Q_2}{2 T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T}\right). \quad (11)$$

Daraus folgt für gleiche Werte der laufenden Temperatur T

$$l \frac{x_1}{x_2} = - \frac{Q_1 - Q_2}{2 T} + \left(\frac{Q_1}{2 T_1} - \frac{Q_2}{2 T_2} \right)$$

oder, wenn man die Differenz der Schmelzwärmen $Q_1 - Q_2 = q$,

$\frac{Q_1}{T_1} = \varphi_1$ und $\frac{Q_2}{T_2} = \varphi_2$ setzt

$$l \frac{x_1}{x_2} = - \frac{q}{2 T} + \frac{1}{2} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (12)$$

Diese Gleichung lehrt, daß das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Stoffe, die jede für sich eine ideale Kurve geben, zu gegebener Temperatur vollkommen bestimmt, und weil die idealen Kurven unabhängig sind von der Natur des Lösungsmittels auch für alle Lösungsmittel dasselbe ist

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 220 (1902)

Die Größe dieses Verhältnisses und seine Änderung mit der Temperatur hängt nur von den Werten der Schmelzwärme und Schmelztemperatur der beiden Stoffe ab.

c) Möglicher Schnittpunkt der Kurven. Die Abhängigkeit des Verhältnisses x_1/x_2 von der Temperatur läßt sich am besten übersehen, wenn wir zuerst die Frage beantworten, unter welchen Bedingungen die beiden Kurven sich schneiden. Aus der Gleichung für die idealen Kurven (S. 277), leiten wir sofort ab, daß die Kurven einander nicht schneiden, wenn $\varphi_1 = \varphi_2$, weil in diesem Falle die Temperaturen, bei welchen ihre x -Werte gleich sind, sich verhalten wie T_1/T_2 . Da nun $T_1 < T_2$, liegt die ganze Kurve 1 niedriger wie 2. Die Kurven 1 für kleinere φ -Werte liegen noch niedriger, deshalb ist für die Existenz eines Schnittpunktes jedenfalls nötig, daß $\varphi_1 > \varphi_2$. Die Temperatur (T_s) dieses Punktes läßt sich nun aus den beiden Gleichungen (11) ableiten, wenn wir $x_1 = x_2$ setzen. Es folgt dann

$$\frac{Q_1}{2T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T_s}\right) = \frac{Q_2}{2T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_s}\right)$$

und daraus ¹⁾:

$$T_s = \frac{Q_1 - Q_2}{\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}} = \frac{Q_1 - Q_2}{\varphi_1 - \varphi_2} = \frac{q}{\varphi_1 - \varphi_2} \quad (12)$$

Der Schnittpunkt zweier idealer Kurven liegt also bei $T_s = 0$, wenn $q = 0$ oder $Q_1 = Q_2$, also wenn die Schmelzwärmen beider Stoffe gleich sind. Weil $Q = \varphi T$, so ist für $Q_1 = Q_2$ auch

$$\varphi_1 T_1 = \varphi_2 T_2$$

oder

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Die Bedingung, daß der Schnittpunkt bei $T = 0$ liegt, kann also auch so ausgedrückt werden, daß dann das Verhältnis der φ -Werte das Umgekehrte ist von demjenigen der Schmelztemperaturen. In Fig. 103 (S. 275), wo $T_2 = 2T_1$ genommen ist, ist dies erfüllt, wenn $\varphi_1 = 2\varphi_2$ ist. Die Kurve $\varphi_1 = 2$ wird also bei

¹⁾ Die Gleichung (13) ist auch aus (12) abzuleiten, indem man $r_1 = r_2$ setzt

$T = 0$ geschnitten durch eine Kurve $\varphi_2 = 1$, die Kurve $\varphi = 4$ durch die Kurve $\varphi_2 = 2$ u. s. w.

Läfst man, bei gleichbleibendem Wert von T_1 , φ_1 (also auch Q_1) wachsen, so steigt die Temperatur, bei welcher der Schnittpunkt mit der betrachteten Kurve 2 auftritt. Man kann das aus Gleichung (13) ableiten, oder sieht es in der Fig. 103 an den Schnittpunkten der Kurve 2 für $\varphi = 0,5$ mit den Kurven 1 für $q = 2$ bis 6. Aus der Gleichung berechnet man:

φ_1	φ_2	T des Schnittpunktes
1	0,5	0°
2	0,5	400
4	0,5	514
6	0,5	545

Läfst man T_1 sich T_2 nähern, wählt man also zum Vergleich Stoffe mit geringer Differenz der Schmelztemperaturen, so nähert sich das Verhältnis $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$, wofür der Schnittpunkt bei $T = 0$ aufzutreten anfängt, dem Wert eins. Für gleiche φ -Werte liegt jetzt der Schnittpunkt mit derselben zweiten Kurve stets höher als bei niedriger Lage von T_1 . Man sieht das am einfachsten in der Fig. 103, wenn man darin noch ein drittes Kurvenbüschel für eine zwischen T_1 und T_2 liegende Schmelztemperatur anbringt.

Wir kommen also zu folgendem Schluß. Die idealen Lösungskurven zweier Stoffe 1 und 2 schneiden sich nicht, wenn die Schmelzwärme des niedrigst schmelzenden Stoffes 1 kleiner ist als diejenige des Stoffes 2, der wenn das Verhältnis der φ -Werte $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ kleiner ist als das umgekehrte Verhältnis der Schmelztemperaturen $\frac{T_2}{T_1}$. Der Schnittpunkt liegt um so höher und bei desto größeren Konzentrationen, je größer das Verhältnis $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ und je höher die Schmelztemperatur T_1

d) Änderung des Löslichkeitsverhältnisses mit der Temperatur. Kehren wir zur Gleichung (12) zurück. Wenn kein Schnittpunkt der beiden Kurven besteht, hat q einen negativen Wert, der Term $-\frac{q}{2T}$ ist dann positiv, bei $T=0$ gleich ∞ und nimmt für steigende Temperaturen stetig ab. Deshalb nimmt, da $\frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$ eine Konstante ist, das Verhältnis $\frac{x_1}{x_2}$ auch von ∞ bei $T=0$ mit steigender Temperatur stetig ab, bis zu einem Grenzwert, der bei $T=T_1$ erhalten wird, wo die Kurve 1 aufhört.

Dieser Grenzwert ist aus (12) durch Substitution von T_1 für T , aber noch einfacher auf folgendem Wege abzuleiten.

Für $T=T_1$ ist $x=1$ und x_2 kann sofort aus Gleichung (11) durch dieselbe Substitution gefunden werden:

$$lx_2 = \frac{Q_2}{2T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$$

Daher

$$l\frac{x_1}{x_2} = l\frac{1}{x_2} = -lx_2 = \frac{Q_2}{2T_2} \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) \text{ oder } \frac{1}{2} \varphi_2 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right). \quad (14)$$

Wenn der Schnittpunkt der Kurven eben bei $T=0$ liegt, ist $q=0$, deshalb das Löslichkeitsverhältnis unabhängig von der Temperatur und $l\frac{x_1}{x_2}$ stets gleich $\frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)^1$. So für folgende Kurvenpaare aus Fig 103.

φ_1	φ_2	$l\frac{x_1}{x_2}$	$\frac{x_1}{x_2}$
6	3	1,5	4,471
4	2	1,0	2,714
2	1	0,5	1,647

Wenn der Schnittpunkt oberhalb $T=0$ liegt, so ist q positiv,

¹⁾ Dies stimmt mit (14), denn beim Schnittpunkt $T=0$ ist $\frac{T_2}{T_1} = \frac{q_1}{q_2}$, also $\frac{1}{2} \varphi_2 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) = \frac{1}{2} \varphi_2 \left(\frac{q_1}{q_2} - 1\right) = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$

deshalb bleibt $-\frac{q}{2T}$ negativ und $\ln \frac{x_1}{x_2}$ fangt bei $T = 0$ mit $-\infty$ an, also $\frac{x_1}{x_2}$ mit dem Wert Null. Mit steigender Temperatur wird $-\frac{q}{2T}$ stets kleiner, $\ln \frac{x_1}{x_2}$ wächst bis 0 und $\frac{x_1}{x_2}$ bis 1, wenn

$$\frac{q}{2T} = \frac{1}{2} (\varphi_1 - \varphi_2).$$

Dies ist nach (12) beim Schnittpunkt der Fall. Von hier aus wird $\ln \frac{x_1}{x_2}$ positiv, und $\frac{x_1}{x_2}$ wächst bis T_1 , wo das Verhältniss seinen Maximalwert erreicht. Wir können also zusammenfassen zu folgender Regel:

Wenn die idealen Lösungskurven zweier Stoffe sich nicht schneiden, nimmt das Löslichkeitsverhältnis $\frac{x_1}{x_2}$ bei steigender Temperatur von $T=0$ bis zum niedrigsten Schmelzpunkt T_1 , von ∞ bis zu einem Grenzwert ab; wenn der Schnittpunkt bei $T=0$ liegt, ist das Verhältniss bei allen Temperaturen dasselbe; wenn er höher liegt, nimmt das Verhältniss von $T=0$ bis zum Schnittpunkt T_s von 0 bis 1 und von T_s bis T_1 von 1 bis zum Grenzwert zu.

Für die Kurven, die sich schneiden, wäre das Resultat noch etwas übersichtlicher, wenn man in Gleichung (12) die Temperatur des Schnittpunktes einführt, indem man mittels Gleichung (13) $\frac{q}{T_s}$ für $\varphi_1 - \varphi_2$ substituiert. Man bekommt dann

$$\ln \frac{x_1}{x_2} = -\frac{q}{2T} + \frac{q}{2T_s}$$

oder

$$\ln \frac{x_1}{x_2} = \frac{q}{2T_s} \left(1 - \frac{T_s}{T} \right) \quad (15)$$

In dieser Gleichung für das Löslichkeitsverhältnis spielen also q und T_s dieselbe Rolle wie Schmelzwärme und Schmelztemperatur in den Gleichungen jeder Löslichkeitskurve für sich

e) Vergleich mit den Versuchsergebnissen. Die einzige umfangreiche Untersuchung über die Löslichkeitsverhältnisse indifferenten Stoffe, bei denen also einfachere Verhältnisse erwartet werden konnten, ist diejenige von Carnelley und Thomson¹⁾. Sie stellten aus der Literatur und eigenen Versuchen die Angaben über Löslichkeit isomerer organischer Verbindungen in allerlei Lösungsmitteln, meist bei gewöhnlicher Temperatur, zusammen und kamen dadurch zu folgenden Regeln²⁾:

1. Für eine Gruppe isomerer organischer Stoffe ist die Reihe der Löslichkeit dieselbe wie die Reihe der Schmelzpunkte, d. h. der leichtest schmelzbare ist auch am löslichsten. X
2. Für eine Gruppe isomerer organischer Stoffe ist die Reihe der Löslichkeiten dieselbe, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. X
3. Das Verhältnis der Löslichkeiten zweier Isomeren ist nahezu unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. X

Sie fanden Regel 1 in 1755 von 1778 Fällen bewahrt, Regel 2 in 666 Fällen ohne Ausnahme, während sie Regel 3 nur auf ihre eigenen Untersuchungen über die Löslichkeit von m- und p-Nitroanilin stützten. Sie fanden das Verhältnis $\frac{\text{Meta}}{\text{Para}}$ in 13 Lösungsmitteln wechselnd zwischen 1,15 und 1,48, während das Mittel 1,29 ist. Die Löslichkeiten selber wechseln in den verschiedenen Lösungsmitteln dagegen im Verhältnis 1 : 100.

Lobry de Bruyn³⁾ fand die beiden ersten Regeln bei einer Untersuchung über die drei Dinitrobenzole bestätigt, deren Schmelzpunkte folgende sind.

Meta 90°

Ortho 116°

Para 172°.

In 10 verschiedenen Lösungsmitteln war die Ordnung der Löslichkeit dieselbe, also $m > o > p$ Regel 3 von Carnelley

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 782 (1888) — ²⁾ Carnelley bemerkt noch, daß für Gruppen isomerer Säuren, die der Regel 1 entsprechen, auch ihre Salze sich in dieselbe Reihe ordnen. Er fand in 143 Fällen nur fünf Ausnahmen. Eben weil es Salze sind, deren Schmelzpunkte überdies unbekannt sind, kann dies ohne Zweifel nicht als eine Gesetzmäßigkeit betrachtet werden — ³⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 13, 116 (1894)

bestätigt sich dabei aber nicht. Das Verhältnis m/o wechselt zwischen 1,2 in Chloroform und 8,5 in Toluol; Mittel 4,24. Auch waren die Löslichkeiten selber wieder sehr verschieden.

Walker und Wood¹⁾ untersuchten die drei Oxybenzoesäuren:

Ortho 156° Meta 200° Para 210°

und fanden übereinstimmend mit Regel 1 und 2 in Aceton, Ather und Benzol die Löslichkeit:

Dagegen in Wasser

$$o > m > p.$$

$$m > p > o.$$

Regel 3 fand sich hier wieder nicht bestätigt, denn es war z. B. bei 25° das Verhältnis o/m :

H ₂ O	Aceton	Ather	Benzol
0,197	1,20	2,40	80,2

Holleman²⁾ untersuchte die drei Nitrobenzoesäuren

Meta 141° Ortho 148° Para 241°

und fand die Löslichkeitsordnung $m > o > p$ bei Alkohol und Chloroform, beim Wasser dagegen $o > m > p$. Auch stimmten die Verhältnisse bei den ersten Lösungsmitteln quantitativ gar nicht.

Später³⁾ untersuchte er noch die Löslichkeit von fünf Dinisotroanisolen in Methylalkohol, Äthylalkohol und CS₂ und fand eine ganzlich regellose Reihenfolge der Löslichkeiten

Aus dieser Übersicht sieht man, daß jedenfalls bei sehr vielen Isomeren die erste Regel von Carnelley sich bestätigt gefunden hat. Es darf daraus aber nicht geschlossen werden, daß alle diese Stoffe ideale Lösungen geben und den Bedingungen 1 gehorchen, welche wir oben für solche Stoffe abgeleitet haben, bei denen die Regel 1 zutreffend ist. Dieselbe erheischt nämlich, daß die Löslichkeitskurven einander nicht schneiden, denn nur dann liegt

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 618 (1898) — ²⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 17, 247 (1898) — ³⁾ Ibid. 22, 272 (1903)

die Kurve des Stoffes mit dem tiefsten Schmelzpunkt gänzlich unterhalb der anderen und es hat daher der Stoff mit dem tiefsten Schmelzpunkt die grösste Löslichkeit.

Da die meisten Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt sind, sollte also ein Schnittpunkt entweder nicht bestehen, oder doch niedriger gelegen sein wie diese Temperatur. Es müßte dazu bei idealen Kurven Q_1 (oder $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$) kleiner, gleich oder jedenfalls nicht viel grösser sein als Q_2 (oder $\frac{T_2}{T_1}$). Nun finde ich aber in der kurzen Liste, die Carnelley anführt, keine Isomeren, deren Schmelzwärmen bekannt sind. Der einzige Fall, den ich in der Literatur erwähnt finde, betrifft die Schmelzwärmen der isomeren Chlorxylole¹⁾. Hier hat wirklich der Stoff mit dem tiefsten Schmelzpunkt auch die kleinste Schmelzwärme. Ob dies auch bei Strukturisomeren der Fall sein wird, ist vielleicht weniger sicher. Wohl haben wir oben (S. 279) bemerkt, daß es scheint, als ob die φ -Werte sehr vieler organischer Verbindungen sich zwischen 10 und 15 bewegen, aber der Spielraum für den Unterschied beider Werte, damit die Kurven sich unterhalb der gewöhnlichen Temperatur schneiden, ist auch nicht groß, da $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ jedenfalls nicht viel grösser als $\frac{T_2}{T_1}$ sein soll, und dieses Verhältnis bei Isomeren meistens wohl nicht grösser als 1,3 ist²⁾. Bedenkt man dabei noch, daß ganz sicher sehr viele Isomere keine idealen Lösungskurven geben, so wäre noch mehr Ursache, daß bei einer bereits so niedrigen Temperatur, wie die gewöhnliche es ist, die Kurven sich durchkreuzt hätten und also die Regel 1 nicht mehr erfüllt wäre

¹⁾ Landolt und Bornstein, S. 346, nach Colson Compt rend 104, 428 (1887) Er fand z. B. Bichlorid $100^\circ - 32,7$ Cal, $55^\circ - 29$ Cal, $34^\circ - 26,7$ Cal — ²⁾ Für die meisten Isomeren ist der Unterschied der Schmelzpunkte nicht grösser als 100° . Wählt man für diese Temperaturen 50 und 150° , so ist $\frac{T_2}{T_1} = \frac{123}{523} = 1,31$. Der Quotient ändert sich nur wenig bei einer anderen Wahl

Es will mir also scheinen, als ob genauere Kontrollierung der vielfach unsicheren Literaturangaben über Löslichkeiten und Ausdehnung der Versuche immer mehr ans Licht bringen würde, daß die Regel 1 auch nicht angenähert allgemeine Gültigkeit hat.

Die großen Unterschiede in den Löslichkeiten der angeführten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln sind ein Beweis, daß auch Isomere vielfach starke Abweichung von idealen Lösungsverhalten aufweisen. Daher ist es begreiflich, daß die Anzahl Ausnahmen von Regel 2 sehr groß ist, und daß die quantitative Regel 3 nicht zutreffen kann, ist sofort deutlich. Sie wurde denn auch bereits durch die späteren Versuche widerlegt.

Was endlich die Änderung der Löslichkeitsverhältnisse mit der Temperatur betrifft, so haben hierfür nur Walker, Wood und Holleman einzelne Daten geliefert, welche darum unbeschränkt bleiben können. Es liegt also in der weiteren Ausarbeitung genauer Löslichkeitsbestimmungen isomerer Körper mit gleichzeitiger Bestimmung von Schmelz- und Lösungswärmen ein weitgehendes Feld für sehr lohnende Untersuchungen vor.

Neben den isomeren Verbindungen sind auch die Glieder homologer Reihen gewählt worden, um Löslichkeitsbeziehungen aufzufinden. Speziell Henry¹⁾ hat sich damit bemüht. Im allgemeinen scheinen die Glieder solcher Reihen dieselbe Ordnung der Löslichkeiten zu zeigen wie diejenige ihrer Schmelzpunkte, so daß hier Regel 1 von Carnelley erfüllt wäre. Dies wurde auch an der Oxalsäurereihe bestätigt, wo die paaren und unpaaren Glieder abwechselnd höher und niedriger schmelzen. In dieser Richtung waren fortgesetzt Untersuchungen auch über die Schmelzwärmen erwünscht, um zu sehen, ob diese Regel ausgedehntere Gültigkeit hat.

f) Verhältnis der Sättigungstemperaturen bei gleicher Konzentration. Statt des Konzentrationsverhältnisses bei konstanter Temperatur können wir auch das Umgekehrte betrachten. Fieber (S. 277) wurde bereits abgeleitet, daß eine sehr einfache Beziehung für die Sättigungstemperaturen

¹⁾ U. a. Compt. rend. 99, 1157 (1881)

zweier Stoffe bei gleicher Konzentration besteht, wenn beide ideale Lösungskurven geben und wenn ihre φ -Werte gleich sind.

Schreiben wir die Gleichungen in der Form wie (11) (S. 316) und deuten wir die (absoluten) Temperaturen, wofür die gleiche Sättigungskonzentration gilt, durch T' und T'' an, so folgt aus

$$lx_1 = \frac{1}{2} \varphi_1 \left(1 - \frac{T_1}{T'}\right) \text{ und } lx_2 = \frac{1}{2} \varphi_2 \left(1 - \frac{T_2}{T''}\right)$$

dafs für $\varphi_1 = \varphi_2$, $x_1 = x_2$ ist, wenn

$$\frac{T_1}{T'} = \frac{T_2}{T''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

also wenn die Sättigungstemperaturen den gleichen Bruchteil der Schmelztemperaturen darstellen. In dieser Form benutzten wir die Gesetzmäßigkeit, um die grofse Übereinstimmung der idealen Kurven für alle Stoffe, die gleiche φ -Werte haben, zu zeigen, u. a. für die Lage ihrer eventuellen Inflexionspunkte.

Statt (16) kann man auch schreiben:

$$\frac{T'}{T''} = \frac{T_1}{T_2} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Das Verhältnis der (absoluten) Temperaturen, bei denen zwei Stoffe gleiche Löslichkeit zeigen, ist für alle Konzentrationen konstant und dem Verhältnis der (absoluten) Schmelztemperaturen gleich. Dieser Satz ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Dieser Satz erinnert an das Gesetz von van der Waals für den Dampfdruck normaler Flüssigkeiten, nach welchem das Verhältnis der Temperaturen, die gleichen Dampfdrücken entsprechen, dem Verhältnis der kritischen Temperaturen gleich ist.

Ebenso wie dieses Gesetz nur für normale Flüssigkeiten gilt, so gilt der Löslichkeitssatz nur für ideale Lösungen, aber ausserdem mit der Beschränkung, dafs die φ -Werte der beiden Stoffe gleich sein müssen. Sind diese nicht gleich, so ist keine einfache Beziehung für das Verhältnis der Temperaturen gleicher Konzentration aus den Gleichungen der beiden Kurven abzuleiten, also jedenfalls nicht für Stoffe, deren Löslichkeitskurven sich schneiden, denn hierfür mufs $\varphi_1 > \varphi_2$ sein.

Es steht also jedenfalls ein viel weiteres Feld für die Anwendung der Gleichung (12) des Konzentrationsverhältnisses als für die Anwendung der Gleichung (17) für das Verhältnis der Temperaturen gleicher Konzentration offen. Ein Analogon zur Gleichung (17) ist der besondere Fall der Gleichung (12) (S. 319), daß $\frac{x_1}{x_2}$ von der Temperatur unabhängig ist, was nur für solche Stoffe gilt, deren Schmelzwärmen gleich sind. Dies sind die beiden einfachsten Beziehungen, die sich für ideale Kurven auffinden lassen.

Hätte man zwei Stoffe, 1 und 2, für welche die Gleichung (17) gültig wäre, so würde man die Löslichkeitskurve des einen aus der Kurve des anderen berechnen können, wenn man von einer nur einen Punkt bestimmte, um das Verhältnis $\frac{T'}{T''}$ abzuleiten¹⁾. Auf diese Weise wäre die ideale Löslichkeitskurve eines Stoffes auch ohne Kenntnis seines Schmelzpunktes und seiner Schmelzwärme, die bei so vielen Stoffen unbekannt sind, abzuleiten.

In der letzten Zeit hat Findlay²⁾ die ersten Berechnungen in dieser Richtung ausgeführt. Er geht dabei aber nicht von der Betrachtung der idealen Kurve aus, sondern von einer empirischen Beziehung, welche Ramsay und Young³⁾ für das Verhältnis der Temperaturen gegeben haben, bei denen zwei Stoffe, die nicht streng dem Gesetz von van der Waals folgen, den gleichen Dampfdruck haben. Sie lautet

$$\frac{T'}{T''} = a + bT \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Das Verhältnis $\frac{T'}{T''}$ ist daher nicht konstant, sondern die Veränderlichkeit desselben als eine lineare Funktion der Temperatur angenommen

Findlay meinte nun, daß eine analoge Regel für das Verhältnis der Sättigungstemperaturen bei gleicher Konzentration

¹⁾ Natürlich konnte es sofort aus den beiden Schmelztemperaturen gefunden werden, wenn diese bekannt waren. — ²⁾ Zeitschrift für phys. Chem. 41, 28 und 42, 110 (1902) — ³⁾ Phil Mag. 21, 33 (1886)

zweier Stoffe gelten könnte. Zur Berechnung der Löslichkeitskurve eines Stoffes aus der Kurve eines zweiten muß man dann vom ersten zwei Löslichkeiten bestimmen, um damit zwei Verhältnisse $\frac{T''}{T'}$ abzuleiten und daraus die Änderung desselben mit der Temperatur. Er giebt eine solche Berechnung für drei Salzpaare und für die m- und p-Oxybenzoesäure von Walker und Wood (alles in wässriger Lösung). Merkwürdigerweise findet er eine sehr gute Übereinstimmung mit obiger Formel, wie aus folgender Tabelle zu sehen ist:

m- und p-Oxybenzoesäure.

x_m ¹⁾ beobachtet	x_p berechnet	T_m beobachtet	T_p berechnet	T_p beobachtet	$\frac{T'_m}{T'_p}$
0,088	0,0868	286,8	300,7	300,0	0,9537
0,108	—	291,5 ⁴	—	304,1 *	0,9586
0,124	0,124	295,1	306,6	306,6	0,9623
0,148	0,1528	299,5	309,7	309,2	0,9669
0,190	—	305,0 ⁴	—	313,6 ¹	0,9726
0,210	0,202	307,0	315,0	316,0	0,9746
0,240	0,216	309,8	316,9	318,9	0,9775

Die Kurve der m-Säure wurde als Grundlage gebraucht, die mit Sternchen versehenen Daten wurden zur Berechnung zweier Werte für $\frac{T'_m}{T'_p}$ benutzt und damit wurde die p-Kurve berechnet. Man sieht, daß die berechneten T'_p -Werte viel besser stimmen als die berechneten x_p -Werte, die mit x_m gleich sein sollten. Daß wir hier nur eine empirische Beziehung haben, erhellt sofort, wenn wir aus dem Temperaturverhältnis für $T_m = 291,5$ und $T_m = 305,0$ das Verhältnis für die Schmelztemperatur $T'_m = 473^\circ$ berechnen. Wir wurden dann finden $\frac{T'_m}{T'_p} = 1,1517$, während die Schmelztemperatur der p-Säure 483° ist und daher für $x_m = 1$ $\frac{T'_m}{T'_p} = \frac{473}{483} = 0,9791$ sein sollte.

¹⁾ Die Konzentration ist hier in Molekeln auf 100 Mol Wasser angegeben.

Die gebrauchte empirische Beziehung gilt also selbst für so nahe verwandte Stoffe, wie die beiden Oxybenzoesäuren, nur für ein beschränktes Temperaturintervall¹⁾, was also ein Beweis ist, daß diese entweder keine idealen Kurven geben oder ungleiche φ -Werte haben.

Findlay kommt in seiner zweiten Abhandlung auch einen Schritt zurück von dem allgemeinen Gesetz, das er zu finden gemeint hatte und beschränkt seine Regel auf Stoffe mit ähnlichen Kurven.

Daß auch dies noch zu weit geht, haben wir soeben gezeigt. Weil aber eine Berechnung von unbekannten Löslichkeiten mit Hilfe der Formel (12) wohl meistens wegen der darin vorkommenden unbekannten Größen unausführbar ist, so kann vielleicht die Formel (17) unter Umständen zur Orientierung über unbekannte Löslichkeiten Anwendung finden.

§ 5. Phasekomplexität bei einer oder zwei festen Phasen bei wechselnden Drucken.

I. Die Reihenfolge der t , x -Schnitte der Raumfigur.

1. Einleitung

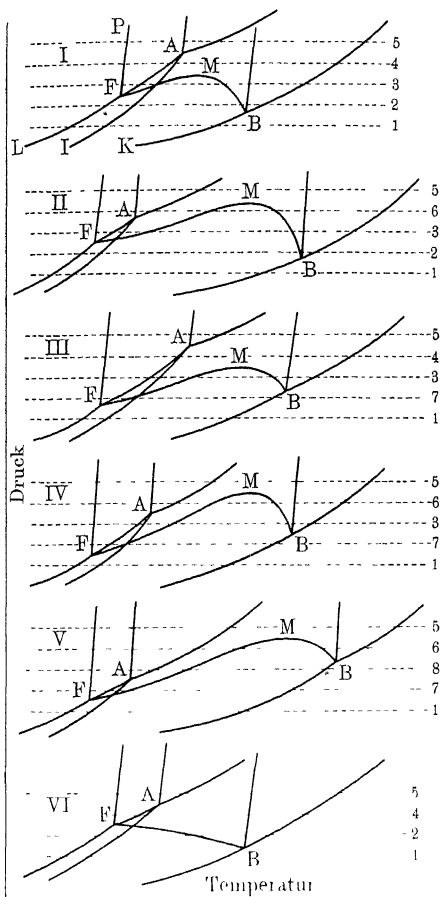
In § 4 wurden von den Gleichgewichten, an denen die Komponenten als feste Phasen beteiligt sind, diejenigen besprochen, in denen neben denselben nur eine flüssige Phase auftritt. Wie im Anfang dieser Besprechung bereits hervorgehoben wurde (S. 156), konnten überdies die große Mehrzahl der Erstarrungs- und Schmelzreaktionen binärer Gemische beim konstanten Drucke einer Atmosphäre studiert werden, weil die meisten Stoffe beim Schmelzpunkte sehr wenig flüchtig sind. Ein t , x -Schnitt durch die Raumfigur für $p = 1$ Atm. hat dann eine Lage wie durch die Linie 3 in der p , t -Projektion, Fig. 64 (S. 130), angegeben wird, und dieser Schnitt selbst die Gestalt wie Fig. 76 (S. 157), d. h. es findet mit den festen Gemischen bei Temperaturerhöhung

¹⁾ Dies steckt bereits in der Formel (18) selbst. Denn wenn man die Änderung des Temperaturverhältnisses als eine lineare Funktion von T' betrachtet, so ist sie keine lineare Funktion von T'' und umgekehrt.

zuerst teilweise und totale Schmelzung und nachher Verdampfung statt.

Bei noch höheren Drucken wurde die Reihenfolge der Erscheinungen beim Erhitzen dieselbe bleiben, es sei denn, daß man die Drucke höher wählte als die Lage der kritischen Kurve

Fig 108



CD (Fig. 64), wodurch die festen Gemische wohl in einen fluiden Zustand übergehen würden, aber in einen solchen, welcher keine weitere diskontinuierliche Änderung erfahren könnte.

Bei niedrigeren Drucken dagegen wurden Verdampfungs- und Schmelzungserscheinungen zusammentreten, weil dann der Schnitt für konstanten Druck die Dreiphasenflächen durchschneidet (Linie 2, Fig. 64). Bei noch niedrigeren Drucken (Linie 1) tritt nur Verdampfung ein

Die Druckwerte, bei denen diese Erscheinungen aufeinander folgen, werden sich von System zu System ändern und damit ihre Bedeutung. Je fluchtiger die Komponenten, je mehr treten

die Verdampfungserscheinungen auch bei Atmospharendruck statt der Schmelzung in den Vordergrund

Wiewohl nun erstere bis jetzt an binären Gemischen wenig

studiert sind, giebt es doch unter den t, x -Schnitten einige, welche eine Erklärung geben können für sehr merkwürdige Erscheinungen, welche in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Deshalb werde ich die ganze Reihe der charakteristischen t, x -Schnitte zuerst für Drucke, welche niedriger sind als die kritischen, angeben.

2. Hauptbedingungen für die Lagen der Schnitte.

Die Gebiete der Raumfigur, welche durch eine Reihe x -Schnitte für steigende Druckwerte durchschnitten werden, lassen sich am leichtesten an einer p, t -Projektion derselben wie Fig. 64, überblicken. Fig. 108 (a. v. S.) giebt eine Reihe von sechs solcher Darstellungen. Es ist nämlich für die Gestalt der Schnitte von der größten Bedeutung, in welcher Reihe sich folgende Punkte ordnen:

A Tripelpunkt der Komponente A ,

B Tripelpunkt der Komponente B ,

F Quadrupelpunkt,

M Maximum der Tripelkurve für festes B , Lösung und Dampf.

Von diesen vier Punkten hat F immer eine niedrigere Temperatur wie A und B , B liegt meistens höher wie A und dies werden wir im folgenden annehmen.

Was die Drucke betrifft, so liegt der Punkt F niedriger wie A , die Lage der Punkte B und M ist dagegen sehr variabel. Je höher der Schmelzpunkt von B , um so höher im allgemeinen der Maximumdruck, der Druck im Tripelpunkt B dagegen ändert sich mit der Natur von B . Wir bekommen daher in Fig. 108 folgende Haupttypen der relativen Lagen dieser Punkte

I. B niedriger wie F , M niedriger wie A ,

II. B niedriger wie F , M höher wie A ,

III. B zwischen F und A , M niedriger wie A ,

IV. B zwischen F und A , M höher wie A ,

V. B höher wie A , M höher wie A ,

VI. B niedriger wie F , kein Maximum

3 Bedeutung des Maximums der Tripelkurve FMB

Bevor wir die charakteristischen t, x -Schnitte der Typen I bis VI ableiten, ist es erwünscht, die Bedeutung des Maximums der Kurve FMB näher zu betrachten.

Es wurde (S. 109) bereits die Möglichkeit dieses Maximums hervorgehoben und die Existenz desselben in der konstruierten Raumfigur angenommen.

Im dritten Heft werden wir ausführlich die Gleichung dieser Kurve besprechen, doch ist hier auf einfache Weise die Bedeutung ihres Maximums zu entwickeln, wenn wir ein solches System der Komponenten A und B betrachten, worin die Flüchtigkeit von B gegenüber derjenigen von A gänzlich vernachlässigt werden kann, wie wenn B ein hochschmelzendes Salz und A Wasser ist. FMB ist dann die Druckkurve der gesättigten Salzlösungen. Nun wird sich aus thermodynamischen Gründen der Dampfdruck dieser Lösungen mit steigender Temperatur erhöhen, wenn die Verdampfung der gesättigten Lösung Wärme absorbiert und umgekehrt.

Bei der Verdampfung einer gesättigten Lösung werden dann $(1 - x)$ Mol. Wasserdampf gebildet, während sich x Mol. festes Salz ausscheiden. Ist nun bei niedriger Temperatur x klein, so wird die Verdampfungswärme größer sein wie die Krystallisationswärme, der Verdampfungsprozess im ganzen also Wärme absorbieren und daher $\frac{dp}{dt}$ positiv sein: Kurventeil FM .

In der Nähe des Schmelzpunktes des Salzes dagegen ist x sehr groß, $(1 - x)$ sehr klein, daher wird die Krystallisation mehr Wärme entwickeln als die Verdampfung des Wassers der Lösung absorbiert, der Prozess der Verdampfung der gesättigten Lösung giebt im ganzen also Wärmeentbindung und dadurch ist $\frac{dp}{dt}$ negativ Kurventeil MB Für eine zwischenliegende Temperatur und Konzentration der gesättigten Lösung wird demnach die Verdampfungswärme Null und daselbst $\frac{dp}{dt} = 0$ Punkt M .

Vom Tripelpunkt B ausgehend, hat man also jedenfalls einen

mit sinkender Temperatur steigenden Kurventeil BM , ob das Maximum und der absteigende Kurventeil MF realisierbar sind, wird davon abhängen, ob sich die Kurve weit genug fortsetzen laßt, bevor sie der Kurve AF der gesättigten Lösungen von A begegnet.

Tritt die Begegnung noch vor M ein, so liegt B jedenfalls niedriger wie F und es resultiert also Typus VI der Fig. 10.

4 Die charakteristischen t, x -Schnitte.

Es ist nun leicht, in den Typen I bis VI der Fig. 108 die Reihe eine Reihe Horizontallinien die charakteristischen t, x -Schnitte anzugeben, welche für jeden Typus möglich sind. Man hat dafür nur die Reihenfolge ihrer Höhen so zu wählen, daß je einmal eine andere Folge der durchschnittenen Gebiete entsteht. Wenn man die analogen Schnitte der verschiedenen Typen mit derselben Ziffer andeutet, so bekommen wir im ganzen acht verschiedene Schnitte, die über die Typen I bis VI folgendermaßen verteilt sind¹⁾:

Typus	Reihe der Schnitte				
I .	1	2	3	4	5
II	1	2	3	6	5
III .	1	7	3	4	5
IV .	1	7	3	6	5
V .	1	7	8	6	5
VI .	1	2	4	5	

Die Raumfigur Taf. I stellt den Typus I dar. Man kann sich aber unschwer die Verschiebungen vorstellen, welche man anzubringen sind, um dieselben mit den Typen II bis VI übereinstimmend zu machen und dann darin die Schnitte 1 bis 8 konstruiert denken. Man bekommt dafür dann die Figg. 109 bis 116.

Alle diese Figuren sind schematisch und geben nur teilweise die Verschiebung der Kurven, Linien und Punkte an, wenn man

¹⁾ Wenn die Temperatur von B höher liegt, wie diejenige von A , bleibt die allgemeine Gestalt der Reihe der (p, x) -Schnitte dagegen für alle Typen II bis VI dieselbe wie für Typus I, welcher in § 3 beschrieben wurde.

von kleineren zu größeren Drucken übergeht, um so mehr, weil sie zu verschiedenen Serien gehören. Man kann sich jedoch leicht durch Betrachtung der Fig. 108 über diese Verschiebungen in den Schnitten eines bestimmten Typus orientieren. Nur die Schnitte 1 und 5 haben alle Typen gemein. Letztere (Fig. 113) ist wesentlich dieselbe wie Fig. 76.

Fig. 109

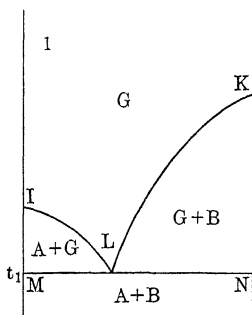


Fig. 111

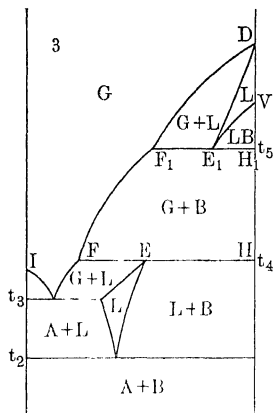


Fig. 110

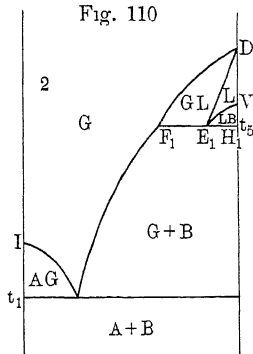
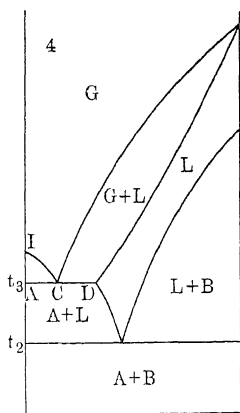


Fig. 112



Die ausführliche Weise, die bei der Betrachtung des letzteren Schnittes (S. 157) angegeben ist, wie man beim Erhitzen oder Abkühlen einer Mischung bestimmter Konzentration die verschiedenen Gebiete durchwandert und welche quantitative Umwandlungen dabei zwischen den Phasen stattfinden, läßt es überflüssig erscheinen, jeden der neuen Schnitte ausführlich zu besprechen.

um so mehr als bis jetzt keiner derselben an einem System ausführlich studiert wurde. Wir wollen uns deshalb auf einige allgemeine Bemerkungen beschränken.

Fig. 113

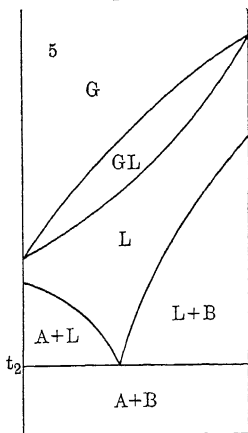


Fig. 114.

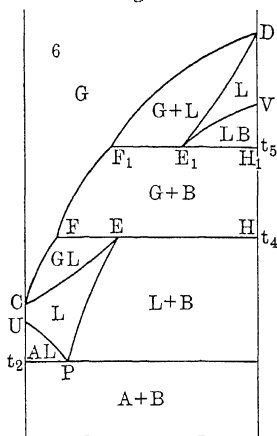


Fig. 115

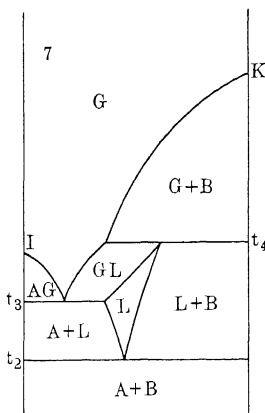
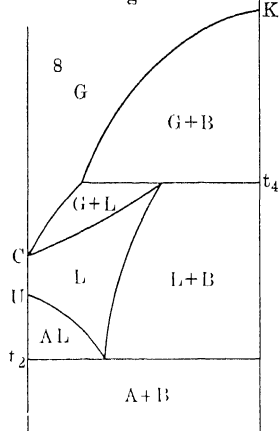


Fig. 116



In allen Figuren sind die Gebiete der einzelnen Phasen und der binären Komplexe angedeutet, wobei A und B für die festen Komponenten, L für die flüssigen und G für die gasförmigen Gemische stehen.

Die Komplexe dreier Phasen befinden sich auf einer horizontalen Linie, welche den Schnitt der t, x -Ebene für konstanten

Druck mit einer der vier Cylinderflächen der Raumfigur darstellt (ganz analog wie bei der Betrachtung der p , x -Schnitte, S. 136 f.). Dergleichen Linien trennen jedenfalls ein Gebiet zweier Phasen von zwei solchen Gebieten.

In den Figg. 109 bis 116 sind die Dreiphasenlinien auf folgende Weise angegeben:

die Linie für AGB mit t_1 ,
 " " " ALB " t_2 ,
 " " " AGL " t_3 ,
 " " " GLB " t_4 oder t_5 .

Man sieht nun leicht aus der Lage der Gebiete zu beiden Seiten dieser Linien, daß beim Überschreiten derselben folgende Umwandlungen stattfinden:

bei t_1	bei t_2	bei t_3	bei t_4	bei t_5
G	L	G	$G + B$	L
\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow	\updownarrow
$A + B$	$A + B$	$A + L$	L	$G + B$

Dieselben waren bereits früher (S 144 und 145) aus der Betrachtung der Raumfigur abgeleitet.

Wenn wir daraus zuerst die Umwandlungen bei t_1 bis t_3 hervorheben, so geht man bei diesen Temperaturen bei Wärmezufuhr aus festen Komplexen zu teilweise gasförmigen oder flüssigen über, und bei fortgesetzter Temperaturerhöhung durchwandert man Gebiete, worin die Vergasung oder Verflüssigung fortschreitet. In dieser Hinsicht bleibt die Reihenfolge der Erscheinungen übereinstimmend mit derjenigen, welche auch bei den Phasen einer einzigen Komponente (Heft I, S 107 und 108) besteht.

Von diesen drei Arten Umwandlungen gilt die bei t_2 stattfindende für die eutektische Temperatur und ist also für $p = 1$ Atm. bereits in § 4 ausführlich besprochen. Es bleibt also nur übrig, die Umwandlungen bei t_1 und t_3 zu betrachten.

Danach kommen die Umwandlungen bei t_4 und t_5 zur Sprache, welche sich darin von denjenigen bei t_1 und t_3 unterscheiden, daß sich hier die Reihenfolge der Zustandsänderungen teilweise anomal zeigt.

II. Die Umwandlungen in den Komplexen festes A + festes B + Dampf und festes A + Lösung + Dampf.

1 Die Umwandlung bei t_1

Diese Umwandlung findet sowohl im t, x -Schnitt 1 (Fig. 109) wie im Schnitt 2 (Fig. 110) statt. Der obere Teil letzterer Figur zeigt noch eine zweite Umwandlungslinie, die erst unter I zur Besprechung gelangt.

Der Schnitt 1 ist der einfachst mögliche für die totale Umwandlung der festen Komponenten in Dampf und tritt bei jedem binären System (Typen I bis VI) bei genügend niedrigen Drucken auf, ebenso wie die einfachste Schmelzfigur (Schnitt 5, Fig. 113) bei genügend hohen Drucken auftritt.

Der Druck muß dazu niedriger sein wie der Druck des Quadrupelpunktes F . Bei solchem Druck sind dann I und z die Sublimationstemperaturen der reinen Komponenten. Unterhalb t_1 sind nur feste Gemische von A und B ohne Dampf¹⁾ existent. Bei t_1 tritt die Umwandlung



ein, wobei je nach dem Mischungsverhältnis entweder beide feste Körper oder einer von beiden sich total verflüchtigen.

Bleibt einer der festen Körper teilweise übrig, so verflüchtigt er sich weiter beim Durchschreiten des Gebietes ML oder NLK und die totale Verflüchtigung hat stattgefunden bei der Temperatur, wo eine Vertikallinie für den x -Wert der Mischung die Kurve IL oder KL schneidet.

Umgekehrt sind diese Sublimationskurven die Temperaturen der anfangenden Ausscheidung von festem A oder B aus den Dampfgemischen bei Abkühlung. Es wird also die Temperatur der Krystallisation von A oder B aus Dampfgemischen auf ähnliche Weise durch Beimischung des zweiten Stoffes erniedrigt wie bei den Schmelzkurven. Ebenso stimmt die Temperatur t_1

¹⁾ Es wird hier und bei den folgenden Betrachtungen vorausgesetzt, daß der konstante Druck nicht durch ein drittes Gas wie Luft ausgeübt wird, sonst wird natürlich teilweise Verflüchtigung durch Diffusion der Dämpfe in diesem Gas niemals auszuscheiden sein.

der totalen Kondensation der Dämpfe mit der eutektischen Temperatur der Lösungen.

Die Richtung der Kurven IL und KL in ihren Anfängen ist auch durch eine ähnliche Formel wie die Gefrierpunkts-erniedrigung darzustellen. Man sieht das leicht durch folgende Überlegung.

Die Kurve der Dampfdrucke fester Stoffe kann (Heft I, S. 61) durch die Formel

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{Q}{2T^2}$$

dargestellt werden, worin Q die molekulare Verdampfungswärme angibt. Sei nun für einen bestimmten Druck p die Sublimationstemperatur T und betrachten wir die nächstliegende kleine Strecke der Kurve als eine Gerade und Q als konstant, so wird für eine Erniedrigung des Druckes um $\Delta p = 0,01 p$ die Temperaturerniedrigung ΔT wie folgt gefunden.

$$\begin{aligned}\Delta T \times \frac{Q}{2T^2} &= \frac{\Delta p}{p} = 0,01 \\ \Delta T &= \frac{0,02 T^2}{Q}\end{aligned}$$

Fügt man jetzt 0,01 Mol. eines fremden Dampfes bei der Temperatur $T - \Delta T$ hinzu, so wird der Totaldruck wieder von $p - 0,01 p$ auf p erhöht; es ist also die Kondensationstemperatur eines Dampfes mit 0,01 Mol. Zusatz eines fremden Dampfes bei konstantem Druck eben um ΔT erniedrigt. Weil nun die Dampfdruckkurven keine Geraden sind, aber mit zunehmender Temperatur stets starker steigen, so bleibt auch diese Erniedrigung nicht konstant, sondern es resultieren die zur x -Achse konkaven Kurven KL und IL .

Die totale Erniedrigung der Erstarrungstemperatur der Dämpfe kann um so größer werden, je niedriger die Erstarrungstemperatur des zugefügten Dampfes ist. Nimmt man dafür also Gase wie Luft, Wasserstoff u. s. w., deren Temperatur I außerst niedrig liegt, so wird die Kurve KL jedenfalls bis zu dieser Temperatur fortlaufen können und dabei sehr nahe an die Δ -Achse kommen.

Theoretisch wurde es also möglich sein müssen, jeden Stoff durch einen genügenden Überschuss eines fremden Gases bei äußerst niedrigen Temperaturen zu verflüchtigen. Die Grenze wurde vorliegen bei der Temperatur t_1 der totalen Erstarrung, welche jedenfalls noch etwas niedriger liegt wie I .

Es sind bis jetzt meines Wissens niemals quantitative Versuche über die beschriebenen Erscheinungen bei der Verflüchtigung von Gemischen angestellt.

Nur qualitativ finden sich die gezogenen Schlüsse bestätigt durch Versuche von St. Claire-Deville und Daubrée über Sublimation von schwerflüchtigen Mineralien durch Beimischung anderer Gase (H_2 , N_2) oder Dämpfe leichtflüchtiger Stoffe wie NH_4Cl ¹⁾.

Wenn es sich um Zusätze handelt, die chemisch indifferent sind gegenüber der schwerflüchtigen Substanz, so muß nach der vorhergehenden Betrachtung die Natur dieses Zusatzes für die Erniedrigung der Verflüchtigungstemperatur keine Bedeutung haben. Dieser Umstand ist nun aber bei den meisten Versuchen zur künstlichen Darstellung von Mineralien auf dem Wege der Sublimation nicht erfüllt gewesen; daher gehören die selben meistens zu Kategorien von Erscheinungen, die bei ternären und noch verwickelteren Systemen ihren Platz finden.

2 Die Umwandlung bei t_3

a) Natur derselben Die Umwandlung bei t_3 kommt ebenso wie diejenige bei t_1 bei allen Typen I bis VI vor, nämlich in den t , x -Schnitten 3, 4 und 7, weil diese Drucke entsprechen, welche zwischen dem Druck des Tripelpunktes der Komponente A und demjenigen des Quadrupelpunktes gelegen sind.

Bei solchen Drucken ist aber, wenn man bei den niedrigsten Temperaturen anfangt, AP' nicht die erste Tripelkurve, welche durch den Schnitt für konstanten Druck geschnitten wird, sondern dies geschieht zuvor immer mit der Tripelkurve $P'P$ (Fig. 108).

¹⁾ Neuerdings (Centr. Min. Geol. Pal. 1901, 679) hat H. Traube wieder die Aufmerksamkeit auf die vorhergehenden Probleme gelenkt.

Daher befindet sich in den t , x -Schnitten 3, 4 und 7 die Dreiphasenlinie t_3 stets oberhalb der Dreiphasenlinie t_2 .

Hieraus folgt, daß beim Erwärmen der festen Gemische von A und B bei den jetzt betrachteten Drucken zuerst Verflüssigung eintritt bei t_2 , und die an A reicheren Gemische oberhalb dieser Temperatur teilweise flüssig sind: zwischen t_2 und t_3 befindet sich das Gebiet $A + L$

Bei t_3 erfolgt nun unter Wärmeverbrauch die Umwandlung

$$A + L \rightarrow G.$$

In Fig. 112 sind diese Phasen durch die Punkte A , D und C dargestellt. Oberhalb der Linie t_3 befinden sich die beiden Gebiete $A + G$ und $G + L$.

Man kann diese Temperatur t_3 den Siedepunkt (bei dem betrachteten Druck) der an A gesättigten Lösung nennen. Dieser Siedepunkt weicht aber in mancher Hinsicht vom Siedepunkt einer an B gesättigten Lösung ab.

Wir werden letzteren sofort (§ 5, III) besprechen, doch kann durch Erinnerung an allgemein bekannte Beispiele der Unterschied bereits hervorgehoben werden. Eine gesättigte wässrige Salzlösung vergegenwärtigt diesen Fall, weil das feste Salz in diesem System die schwerfluchtige Komponente B ist. Eine derartige Lösung setzt beim Sieden festes Salz ab, während das Wasser verdampft.

Bei dem Sieden der an festem A gesättigten Lösung wird dagegen der Dampf C aus Lösung D und fester Phase A zusammen gebildet, weil seine Zusammensetzung zwischen beiden gelegen ist. Es findet also beim Sieden niemals Vermehrung, sondern immer Verminderung der Quantität der festen Phase A statt. Überdies ist das Resultat der Verdampfung je nach der Totalkonzentration verschieden.

Ist dieselbe zufälligerweise der Zusammensetzung des Dampfes C gleich, so wurden Lösung und festes A gleichzeitig verschwinden. Liegt die Totalkonzentration des Gemisches zwischen A und C , so verschwindet die Lösung total bei t_3 und der Überschuss von A verdampft weiter beim Durchwandern des Gebietes $A + G$, bis er verflüchtigt ist bei der Temperatur der Sublimationskurve IC , welche der herrschenden Konzentration entspricht.

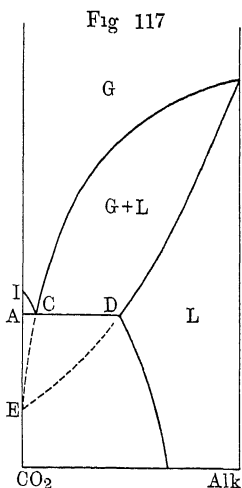
Liegt die Konzentration des Gemisches dagegen zwischen C und D , so überwiegt die Lösung D ; es verschwindet die feste Komponente A bei t_3 total und die übrig bleibende Lösung und ihr Dampf durchwandern das Gebiet $G + L$ oberhalb t_3 . Hierbei ist zu bemerken, daß dies in Fig. 4 schließlich zur vollkommenen Verdampfung führt, während in Fig. 3 und 7, bei genügend großem Gehalt an B in der Mischung, bei Temperaturerhöhung auch noch festes B auftreten kann.) Diese sehr besonderen Siedeerscheinungen hatten sich bis jetzt der näheren Betrachtung entzogen, weil man für das Lösen fester Stoffe fast immer Lösungsmittel nimmt, die flüchtiger sind wie die festen Stoffe. In solchem Fall ist der feste Stoff immer die Komponente B .

In den wenigen Fällen, wo umgekehrt das Lösungsmittel weniger flüchtig ist, also einen höheren Siedepunkt hat, ist das Sieden einer an A gesättigten Lösung bei atmosphärischem Druck nur dann zu beobachten, wenn der Tripelpunkt dieses Stoffes bei größerem Druck liegt, denn die t, x -Schnitte 3, 4 und 7 liegen alle in Fig. 108 zwischen A und F , also bei einem niedrigeren Druck wie derjenige des Tripelpunktes der Komponente A . A muß dann (Heft I, S 107 und 108) ein Stoff sein, der bei gewöhnlichem Druck wohl sublimiert, aber nicht schmilzt. Nun sind dergleichen Stoffe im allgemeinen wenig in binären Mischungen untersucht.

b) Gemische mit fester Kohlensäure. Ein gutes Beispiel liegt jedoch vor bei den Gemischen aus fester Kohlensäure und allerlei organischen Flüssigkeiten, wie Alkohol, die zu Kältebadern benutzt werden. Daß man damit so ganz leicht eine konstante Temperatur in der Nahe von -80° erhält, liegt daran, daß man bei Überschuß von fester Kohlensäure das Dreiphasengebilde hat, das unter atmosphärischem Druck nur bei der Temperatur t_1 bestehen kann.

Auch kann man an einem solchen Gemisch leicht beobachten, daß bei Wärmezufuhr die feste CO_2 merkbar verschwindet und die Temperatur anfängt zu steigen, sobald dies ganzlich der Fall ist. Bei solchen Versuchen bleibt wohl immer die Lösung übrig

Dies erklärt sich einfach daraus, daß der Punkt *C* hier sehr nahe an der Achse liegt, so daß es nur bei äußerst wenig Alkohol möglich wäre, das Verschwinden der Flüssigkeit zu beobachten. Die Fig. 117 kann diesen Fall schematisch darstellen. Sie stimmt am meisten mit Fig. 112 überein, nur ist die Schmelzkurve des Alkohols weggelassen, weil diese äußerst niedrig liegt. *I* ist der Sublimationspunkt der CO_2 bei 1 Atm.: -79° . *EDF* ist die Siedekurve der flüssigen Gemische, *ECF* die dazu gehörige Dampfcurve. *E* ist also die Siedetemperatur der flüssigen CO_2 (überschmolzen), welche ebenso wie die Kurventeile *EC* und *ED* nicht stabil realisierbar ist. Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt also stets zwischen der Siedetemperatur und der Sublimationstemperatur der Substanz *A*. Wenn nun die Siedepunkte *E* und *F* ziemlich weit auseinander liegen, so ist (S. 68) im allgemeinen die Dampfcurve *EC* sehr steil, daher ihr Begegnungspunkt mit der Sublimationskurve *IC* sehr nahe an der Achse.



Dieser Umstand erklärt zu gleicher Zeit, warum der Siedepunkt der gesättigten Lösung so wenig von der Sublimationstemperatur der CO_2 verschieden ist. Man konnte nun erwarten, daß, je niedriger die Siedetemperatur *F* der zugefügten Flüssigkeit, die Siedekurven sich mehr nach rechts verschieben und damit die Siedetemperatur der gesättigten Lösung sich erniedrigen würde. Weil daneben aber auch die Natur der zweiten Komponente auf die Gestalt der Kurven Einfluß hat, so kennt man darüber wenig sicheres. Mit Alkohol, Äther und sogar mit flüssigem Chlor (wie ich feststellen konnte) liegt dieser Punkt sehr nahe an -80° . Nur mit Aceton wird -88° erreicht.

Wurde man den Druck erniedrigen, so bekame man in Fig. 108 einen niedriger liegenden *t*, *x*-Schnitt, die Siedetemperatur der gesättigten Lösung der CO_2 sinkt also. Man erreicht

dies bekanntlich am einfachsten mittels Durchleiten von Luft wodurch der Partialdruck der Dämpfe von CO_2 und Lösungsmittel erniedrigt wird. So bekam Moissan¹⁾ bei CO_2 mit Aceton — 110° .

c) Lösungen mit Eis. Nimmt man für A Stoffe, die bei gewöhnlichem Druck schmelzen, so ist ihr Tripelpunktsdruck kleiner als 1 Atm. und daher das Sieden ihrer gesättigten Lösungen nur bei niedrigeren Drucken, meist sogar sehr niedrigen, möglich. Deshalb ist auch hier die Erscheinung bis jetzt nicht beobachtet.

Zu dieser Kategorie sollten u. a. alle mit Eis koexistierenden Lösungen gehören, deren zweite Komponente weniger flüchtig ist als Wasser. Bei einer unterhalb 0° liegenden Temperatur t_3 sollte also bei konstantem Druck die Umwandlung Eis + Lösung \rightarrow Dampf sich vollziehen. Weil bei den meisten studierten wässrigen Lösungen der Dampf praktisch nur aus Wasser besteht, würde wohl stets das Eis, das neben der Lösung sich befindet, verschwinden²⁾ und nachher der Siedepunkt der ungesättigten Lösung ansteigen. Die Temperatur würde auch hier ebenso wie bei der Kohlensäure nur wenig von der Sublimationstemperatur des Eises verschieden sein.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. (3) 27, 420 (1902)

²⁾ Meyerhoffer [Berl. Ber. 30, 1810 (1897) und Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 371 (1899)] hat Salzlosungen mit Eis als fester Phase (und andere analoge Fälle) „uneingebare“ Lösungen genannt, weil bei isothermer Wasserentziehung die Quantität der Lösung unverändert bleibt und nur die feste Phase (hier das Eis) verschwindet. Die völlige Nichtflüchtigkeit des gesättigten Salzes ist dabei vorausgesetzt. Ware diese Bedingung erfüllt, so würden in der Figur 108 die Kurven AI' und LI' mit der Eiskurve AI zusammenfallen. Wiewohl nun bei den Salzlosungen diese Voraussetzung nahezu erfüllt ist, so ist es doch nach meiner Ansicht prinzipiell unrichtig diese Kategorie der Lösungen als eine besondere Klasse von den anderen abzusondern, um so mehr, als bei den binären Systemen alle denkbaren Flüchtigkeitsverhältnisse der beiden Komponenten existenzfähig sind und die vollkommen klaren Einsicht in die stattfindenden Umwandlungen nur bei Berücksichtigung von beider Flüchtigkeit möglich ist. Dafs die Salze so wenig flüchtig sind, ist eben die Ursache gewesen, warum es so lange gedauert hat, ehe man die Gesamtheit der Umwandlungen in binären Systemen richtig verstanden hat. Die Systeme, worin sie vorkommen, bilden immer einen sehr extremen Fall.

d) Lösungen mit Kampher. Es ist mir jedoch gelungen, ein Beispiel aufzufinden, wobei auch der andere Teil der Erscheinung zur Beobachtung gelangen kann. Ich habe dafür Kampher¹⁾ als feste Phase *A* genommen (Schmelzp 175°, Siedep. 204°) und Methylsalicylat (Siedep. 224°) als die Komponente *B*. Wegen des geringen Unterschiedes der Siedepunkte werden hier die Kurven *ECF* und *EDF* ziemlich rasch von *E* aus nach rechts laufen. Es wurde ziemlich wenig Methylsalicylat zum Kampher gefügt, so daß alle Krystalle desselben bei 165° gelöst waren und die Losung wurde jetzt bei sinkendem Drucke sieden gelassen.

Bei 30 cm war der Siedepunkt noch 174° und die Losung deshalb noch ungesättigt. Bei 21 cm war der Siedep. 162° und deshalb der Kampher bereits teilweise auskrystallisiert. Die Zusammensetzung des Gemisches befand sich aber bei dieser Temperatur offenbar noch zwischen *C* und *D*, denn beim fortgesetzten Sieden verschwand der feste Kampher schliesslich vollkommen und es blieb also nur Losung übrig. Sehr schon konnte hierbei jedoch konstatiert werden, daß der abgegebene Dampf eine zwischenliegende Zusammensetzung hat, denn zugleich mit dem festen Kampher war auch ein bedeutender Teil der Losung verdampft.

Schliesslich bei 13 cm wurde als Siedepunkt der gesättigten Losung 148° gefunden. Die Menge der Losung war aber jetzt so gering und diejenige des festen Kamphers so groß, daß die Losung rasch vollkommen verschwand und erst nachher der feste Kampherüberschuß bei steigender Temperatur sublimierte.

Daß dieselbe Mischung, deren Konzentration bei höherer Temperatur zwischen *C* und *D* liegt, bei niedriger Temperatur (und deshalb bei niedrigerem Druck) zwischen *A* und *C* liegt, folgt aus der Thatsache, daß (Fig 55, S. 105) beide Punkte auf der Dreiphasenlinie sich bei Temperaturerniedrigung nach rechts verschieben

¹⁾ Weil sein Tripelpunktsdruck (Heft I, S. 108) ziemlich groß (354 mm) ist.

III. Umwandlungen im Komplex: festes B + Lösung + Dampf.

Wir wenden uns zuletzt zu den Umwandlungen, welche in den t, x -Schnitten bei den konstanten Temperaturen t_4 oder t_5 zwischen festem B , Lösung und Dampf auftreten können. Wie bereits bemerkt, treten diese Umwandlungen bei denjenigen Temperaturen ein, wofür der t, x -Schnitt die Tripelkurve FMB (Fig. 108) durchschneidet.

Ist ein Maximum in dieser Kurve vorhanden, wie in den Typen I bis V, so kann es zwei derartige Umwandlungstemperaturen bei demselben Drucke geben. Bei anderen Drucke tritt dann nur die untere t_4 oder die obere t_5 allein auf. Bei Typs VI, wo das Maximum fehlt, kann nur die obere Temperatur bestehen.

So haben wir in den Schnitten Nr. 7 und 8 (Fig. 111 und 116) nur die untere Umwandlungslinie t_4 , im Schnitt Nr. 2 (Fig. 110) nur die obere Linie t_5 , in den Schnitten Nr. 3 und 6 (Fig. 111 und 114) die beiden Umwandlungslinien.

1 Die Umwandlung bei t_4

a) Vorkommen derselben. Diese Umwandlung kommt vor in den Schnitten Nr. 3, 6, 7 und 8, welche alle den unteren steigenden Teil der Tripelkurve für festes B + Lösung + Dampf durchschneiden. Der Umwandlung bei t_4 geht immer eine Umwandlung bei t_2 voran, d. h. es entsteht bei den betreffenden Drucken bereits bei einer niedrigeren Temperatur t_2 eine festsige Phase, die je nach der Konzentration des Gemisches sich eben festem A oder festem B befindet.

Der weitere Verlauf der Erscheinungen bis zum Erreichen der Temperatur t_4 ist in den Schnitten Nr. 3 und 7 übereinstimmend, ebenso (jedoch auf andere Weise) in den Schnitten Nr. 6 und 8.

Erstere Schnitte enthalten an der Seite der Gemische mit viel A die Umwandlungslinie t_4 , welche bereits besprochen wurde. In einem solchen Schnitte können Gemische, die bei niedriger Temperatur Lösungen bilden, die mit A gesättigt sind, bei höherer

Temperatur mit B gesättigte Lösungen geben. Weil aber ein derartiger Schnitt nur auftritt bei Drucken unterhalb des Tripelpunktsdruckes der Komponente A , und also nur selten beim Drucke einer Atmosphäre, übergehen wir die detaillierte Besprechung derselben. Viel einfacher liegt die Sache bei den Schnitten Nr. 6 und 8. Man sieht (am besten in der Fig. 108), daß diese nur dann auftreten, wenn der gewählte Druck größer ist, wie der Tripelpunktsdruck von A . Dies kann bei Atmosphärendruck realisiert werden, wenn die Komponente A eine Substanz ist, die bei diesem Drucke einen Schmelzpunkt hat. Das sind gerade die am meisten betrachteten Fälle. Der Unterschied zwischen den Schnitten Nr. 6 und 8 besteht dann wieder darin, daß beim letzteren der Druck kleiner, beim ersteren größer genommen ist als der Tripelpunktsdruck der Komponente B . Der Schnitt Nr. 8 kann daher bei $p = 1$ Atm. nur vorkommen in Gemischen, worin B so flüchtig ist, daß es bei diesem Drucke sublimiert, aber nicht schmilzt. Bei den schmelzenden Stoffen kann dagegen der Schnitt Nr. 6 bei $p = 1$ Atm. auftreten und Nr. 8 nur bei niedrigeren Drucken. Die Erscheinungen, die im Schnitt Nr. 6 ihre Darstellung finden, sind daher von altersher bekannt und leicht beobachtbar. Wir wollen deshalb diesen Schnitt näher betrachten und denken uns dabei, daß A Wasser darstellt und B ein Salz. Wir haben hier oberhalb der eutektischen Temperatur t_2 , je nach der Totalkonzentration des Gemenges, entweder eine flüssige Phase allein, oder dieselbe neben festem A (Eis) oder festem B (Salz). Oberhalb der Schmelzkurve UP ist festes A verschwunden ($U = 0^\circ$) und es sind alle Gemenge mit geringerem Gehalt an B wie P ganz flüssig.

Oberhalb der Schmelzkurve PE sind alle Gemenge, deren B -Gehalt zwischen P und E liegt und die oberhalb t_2 zuerst auch Salz als feste Phase enthalten, wieder ganz flüssig geworden. Das Salz hat sich bei der Erwärmung gelöst.

Die ungesättigten Lösungen erreichen nun bei weiterer Temperaturerhöhung ihren Siedepunkt, der von C (100°) bis zu E sich mit zunehmender Salzkonzentration erhöht. Betrachtet man dabei noch die Lage der zu CE gehörenden Dampfkurve CF ,

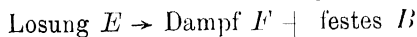
so sieht man, daß ein Teil der Lösungen total verdampfen kann, nämlich alle diejenigen, deren Gehalt an B niedriger ist als derjenige des Dampfes F . Die Lösungen höherer Konzentration werden sich dagegen durch fortschreitendes Sieden konzentrieren und schließlich den Punkt E erreichen, wobei die Lösung an B gesättigt ist. Bei den Systemen aus Wasser und Salz sind das praktisch alle ungesättigten Lösungen, weil für dergleichen Systeme der Punkt F (Zusammensetzung des Dampfes der mit Salz gesättigten Lösungen) unendlich wenig von der A -Achse entfernt ist wegen der geringen Flüchtigkeit der meisten Salze. Dies ist jedoch nur ein extremer Fall, daher habe ich in der schematischen Figur den möglichen B -Gehalt der Dämpfe berücksichtigt.

Die Gemenge, deren B -Gehalt ursprünglich größer war als derjenige des Punktes E , sind bei der Erhitzung immer gesättigt geblieben. Wir sehen also, daß wir schließlich mit allen Gemischen F bis H die Umwandlungslinie FEH erreichen.

b) Art der Umwandlung. Die Gemische F bis E bestehen teilweise aus Dampf F , teilweise aus Lösung E , die Gemische E bis H teilweise aus derselben Lösung, teilweise aus festem B (Punkt H). Die beiden Gebiete Dampf + Lösung ($G + L$ und Lösung + festes B ($L + B$), die bei niedrigeren Temperaturen getrennt vorkamen, schließen bei t_4 aneinander an.

Bei weiterer Wärmezufuhr kann nun in keinem der beiden Systeme mehr eine graduelle Änderung eintreten, weil ihre Gebiete übereinander greifen wurden.

Es findet jetzt durch Wärmezufuhr folgende Umwandlung statt



Es verdampft bei t_4 die Lösung E total, indem sie sich in Dampf und festes B zerlegt. Die Temperatur t_4 ist der Siedepunkt der an B gesättigten Lösung. Wegen der Möglichkeit eines zweiten derartigen Punktes nennen wir ihn den ersten Siedepunkt.

Dieser Siedepunkt ist eine konstante Temperatur, weil wir ein System dreier Phasen bei konstantem Druck haben. Die ungesättigten Lösungen erhöhen unter Verdampfung ihre Konzentration und ihren Siedepunkt, bis sie t_4 erreicht haben, dann tritt Temperaturkonstanz ein, weil die Konzentration nicht weiter

steigen kann, ohne die Sättigungsgrenze zu überschreiten. Umgekehrt können die gesättigten Lösungen nicht hoher erhitzt werden, weil bei t_4 Dampf als dritte Phase auftritt.

Wenn die Umwandlung sich vollzogen hat, bekommt man also nur festes B mit Dampf F und dieses Gemisch wurde sich bei fortschreitender Erhitzung nur insoweit ändern, daß der Dampfgehalt an B stets größer wird, Kurve FF' . Bei Salzen und Wasser fällt jedoch auch diese Kurve fast mit der A -Achse zusammen, daher bekommt man das trockene Salz neben einer Wasserdampf-atmosphäre

Die beschriebenen Erscheinungen sind bei Salzlosungen sehr bekannt und man kann in Tabellen von Legrand und Gerlach viele Siedepunkte gesättigter Salzlosungen finden. Bei vielen sind aber diese Temperaturen recht wenig genau, wegen der Schwierigkeit, eine gesättigte Lösung ohne Überhitzung sieden zu lassen. Man kommt am besten zum Ziel, wenn man in einem flüssigen Bade erhitzt und durch die Salzlösung überhitzten Wasserdampf durchleitet.

Sinkt die Temperatur unter t_4 , so wird sich umgekehrt Salz mit Wasserdampf zu gesättigter Lösung umsetzen.

Die beiden Umwandlungen, Eintrocknen oder Zerfließen, können bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, wenn der Wasserdampfdruck in der Luft unterhalb oder oberhalb derjenigen der gesättigten Lösung bei dieser Temperatur liegt. Da nun dieser Druck im allgemeinen desto niedriger ist, je konzentrierter die Lösung, so zerfließen die leicht löslichen Salze am stärksten und trocknen die Lösungen der wenig löslichen bei demselben Feuchtigkeitsgrade ein.

Die Gewohnheit der Erscheinung des Verdampfens einer gesättigten Lösung durch Wärmezufuhr hat uns aber abgestumpft für die Erkenntnis, daß wir in diesem bekannten Prozesse das älteste Beispiel für eine retrograde Umwandlung haben.

Diese von Kuenen stammende Bezeichnung wurde bis jetzt nur bei der gegenseitigen Umwandlung von Dampf und Lösung (S. 83) benutzt, wenn dieselbe entweder bei Druck- oder Temperaturänderungen den umgekehrten Gang zeigte. Hier haben wir

aber eine ähnliche Erscheinung: bei Erwärmung bildet sich aus einer flüssigen Phase eine feste, und umgekehrt. Am schroffensten tritt diese retrograde Schmelzung bei den Konzentrationen zwischen P und E zum Vorschein. Bei denselben verschwindet beim Erwärmen von t_2 bis t_4 nach und nach und zuletzt vollkommen die feste Phase B , welche bei t_4 sich aufs neue bildet.

Eine ähnliche Umkehrung der Erscheinungen kann auch durch Druckänderung bei konstanter Temperatur bewirkt werden. Bei einer Temperatur t_4 besteht nämlich an der Seite der B -reicheren Gemische (wie wir Seite 137 nach dem p, x -Schnitte Fig. 60, S. 118 gesehen haben) eine Verteilung der Gebiete zweier Phasen, wodurch beim Überschreiten eines bestimmten Druckes die Umwandlung

Dampf F + festes $B \rightarrow$ Lösung E

stattfindet.

Dieselbe feste Phase, welche sich zuvor durch Druckerhöhung aus dem Dampfe gebildet hatte, kann bei größerem Drucke verschwinden. Kuenen hat diese Erscheinung an einer Gemische von C_2H_6 mit 70 Proz. CO_2 bei -63° beobachtet, wo CO_2 die feste Phase war¹⁾. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, daß die flüchtige Mischung bei Erhitzung unter konstantem Druck feste CO_2 abscheiden muß, denn die beschriebenen Erscheinungen in den t, x - und p, x -Schnitten gehen notwendig Hand in Hand, weil sie nur zweierlei Schlußfolgerungen sind, die aus der eigenartigen Verteilung der Gebiete zweier Phasen auf jederseits der Cylinderfläche für die drei Phasen B , L , G abgeleitet werden.

Es verdient noch bemerkt zu werden, daß die Umwandlungslinie t_3 , welche zuvor besprochen wurde und sich auf Systeme bezieht, worin als feste Phase die Komponente A auftritt, weder in einem t, x -Schnitt, noch in einem p, x -Schnitt (S. 136) etwas retrogrades zeigt. Die scheinbar ungewöhnlichen Erscheinungen, welche wir bei dieser Umwandlung beschrieben haben, waren

¹⁾ Siehe über die genaue Sachlage hierbei weiter S. 351

also eher normal zu nennen, als die längst bekannten Umwandlungen zwischen fest, flüssig und Dampf, woran die weniger flüchtige Komponente B als feste Phase teilnimmt. Wesentlich sind beide Arten Umwandlungen vollkommen normal, es zeigt sich nur, wieviel verwickelter die Umwandlungen zwischen den Phasenarten bei binären wie bei einfachen Systemen sind.

2 Die Umwandlung bei t_5 .

a) Art der Umwandlung. Die Umwandlung bei t_4 führt bei Warmezufuhr zu einem System von festem $B + \text{Dampf}$. In den Schnitten Nr. 7 und 8, welche für Drucke unterhalb des Tripelpunktsdruckes von B gelten, wurde bei weiterer Temperaturerhöhung der feste Stoff nach und nach ganz verdampfen; der Endpunkt K der Dampfkurve ist daher der Sublimationspunkt von reinem B . Ist dagegen die Komponente B weniger flüchtig, so kann der t, x -Schnitt entweder nur durch den absteigenden Teil MB der Tripelkurve für festes $B + \text{Lösung} + \text{Dampf}$ gehen, wie im Schnitt Nr 2, oder nacheinander zuerst durch den ansteigenden und später durch den absteigenden Teil, Schnitte Nr 3 und 6.

In allen diesen Fällen bekommt man beim Schnittpunkte t_5 mit dem absteigenden Teile der Tripelkurve eine Umwandlungslinie, wo durch Warmezufuhr folgende Umwandlung stattfindet

festes $B + \text{Dampf } F'_1 \rightarrow \text{Lösung } E_1$.

Die feste Phase verflüssigt sich also, indem sie Dampf aufnimmt. Ist A wieder Wasser und B ein Salz, so geht also letzteres unter Aufnahme von Wasserdampf in eine gesättigte Lösung über. Die Ursache, daß dieser Prozeß Wärme binden kann, haben wir oben (S 322) bereits darin gefunden, daß sehr nahe am Schmelzpunkte von B die entstehende Lösung E_1 so viel B enthält, daß die Schmelzung desselben mehr Wärme absorbiert, als die Kondensation des Dampfes F'_1 entwickelt. In diesem speziellen Falle ist F'_1 wieder nahezu reiner Wasserdampf. Die Temperatur bleibt während der Schmelzung und Dampfaufnahme konstant.

Wie man in den Figuren 110, 111, 114 sieht, hängt es nun von der Totalkonzentration der studierten Mischung ab, ob man zuletzt in das Gebiet $L + B$ oder $G + L$ übergeht, d. h. ob der Dampf oder die feste Phase bei der Umwandlung verbraucht wird. Im ersteren Falle wird das Gemisch ganz flüssig bei einem Punkte der Schmelzkurve E_1V , im letzteren wurde die Mischung oberhalb t_5 ungesättigte Lösung mehr und mehr verdampfen. Der Endpunkt dieser Verdampfung liegt je nach dem Gehalt irgendwo auf der Kurve F_1D , welche im Siedepunkte von B endet. Im Falle, daß B ein Salz ist, läuft diese Kurve sehr steil.

Am meisten überraschend ist die Umwandlung bei t_1 , wenn man umgekehrt diese Temperatur von oben nach unten passiert. Dann findet die Umwandlung:

Lösung $E_1 \rightarrow$ festes $B +$ Dampf F_1

statt, d. h. es beginnt, sobald t_3 erreicht ist, die Lösung E_1 unter Abscheidung von festem B zu siedeln, wenn man abkühlt. Deshalb nenne ich die Temperatur t_3 den zweiten Siedepunkt der an B gesättigten Lösung. Das Sieden hält an, bis die ganze Lösung verschwunden ist.

Wiewohl diese Erscheinung notwendig ist für alle Drucke, wobei man den absteigenden Teil der Tripelkurve FMB schneidet, und das allgemeine Vorkommen dieser Kurve, wenn die weniger flüchtige Komponente B als feste Phase neben Lösung und Dampf auftritt, bereits seit 1886 von mir betont wurde¹⁾, so war doch die Erscheinung des Siedens einer gesättigten Lösung durch Abkühlung nicht besonders konstatiert, bevor ich Smits veranlaßte²⁾, dieselbe bei einigen Salzösungen zu studieren. Derselbe arbeitete derart, daß er durch die geschmolzenen Salze Wasser dampf leitete und nun abkühlen ließ, bis die Sättigungstemperatur erreicht war. Je rascher das Gefäß abkühlt, je stärker die Siederscheinung, sobald die Sättigungstemperatur erreicht ist. Er fand folgende Punkte für $p = 760$ mm

¹⁾ Rec Trav Chim Pays-Bas 5, 375 (1886) und speziell für Systeme aus Wasser und Salzen 8, 1 (1889) — Auszüge in Zeitschrift physik. Chem. 2, 465 (1888) und 4, 31 (1889) — ²⁾ Kon. Akad. Wet. Amsterdam, December 1901

S a l z	Erster Siedepunkt	Zweiter Siedepunkt	Schmelzpunkt
KNO_3	115	331	334
NaNO_3	120	310	313
NaClO_3	126	255	261
AgNO_3	133	191	208
TiNO_3	105	196	205

Dafs die Erscheinung allgemein für die Komponente B in allen binären Systemen existiert, habe ich weiter durch de Kock konstatieren lassen, der die beiden Siedepunkte bei Lösungen von Schwefel in CS_2 wie folgt bestimmte.

Lösungen an Schwefel gesättigt.

Losungsmittel	Erster Siedepunkt	Zweiter Siedepunkt	p
CS_2	54,6°	91,6°	772 mm

Bei den Salzen mit Wasser liegen die zweiten Siedepunkte im allgemeinen sehr nahe an ihren Schmelzpunkten. Dies ruht daher, dafs, wegen der grossen Verdampfungswärme des Wassers, das Maximum M der Tripelkurve einem sehr kleinen Wassergehalte der gesättigten Lösung entspricht. Daher liegt dieser Punkt und um so mehr die Temperatur t_3 sehr nahe am Schmelzpunkte

b) Gleichzeitiges Vorkommen der Umwandlungen bei t_4 und t_1 . Die Umwandlung bei t_3 tritt nur dann in einem t, x -Schnitte allein auf (Nr. 2), wenn der konstante Druck niedriger gewählt wird als derjenige des Quadrupelpunktes, und wenn der Tripelpunktsdruck von B noch niedriger liegt (Typus I, II, VI, Fig. 108). Ein derartiger Fall wurde bis jetzt noch nicht studiert. Er wird bei allen Systemen auftreten, wo die Tripelkurve für festes B kein Maximum aufweist (Typus VI), denn hier besteht keine Umwandlungstemperatur t_1 . Dafür mufs der Schmelzpunkt von B niedrig sein. Je höher dagegen der Schmelzpunkt von B gelegen ist, um so wahrscheinlicher wird es, dafs die Kurve BMF , Fig. 108, bis über ihr Maximum fortlaufen kann, bevor sie der

Tripelkurve AF begegnet. Um desto höher wird im allgen unen dann auch die Lage des Maximums, um so größer die Reil der Drucke, bei welchen man nacheinander die Umwandlung α bei t_4 und t_5 beobachten kann, und desto größer die Entfernung ieser beiden Siedetemperaturen für einen bestimmten Druck v aeinander. Natürlich ist dies nur im groöen und ganzen der lang, denn die genaue Lage der Tripelkurve FMB wird auch b lingt durch die Löslichkeit von B in A .

Man sieht in der Tabelle der beiden Siedepunkte der Lös ngen analoger Salze, daß das Gesagte für die vier ersten zutrifft. Beim niedrigst schmelzenden AgNO_3 ist der Abstand der beiden iedepunkte nur 58° , und daß die Lage des Maximumdruckes d r gesättigten Lösungen nicht sehr hoch ist, erwies sich durch fo endende Bestimmung, welche ich Cohen und Smits verdanke:

Kurve FMB für $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

t	p	t	p
133°	760 mm	170°	1010 mm
135	800 "	185	900 "
150	960 "	191	760 "
160	1000 "		

Hieraus leitet man graphisch für den Punkt des Max numdruckes 167° und 1015 mm ab.

Nimmt man Salze mit noch niedrigerem Schmelzpunkt e, so kann der Maximumdruck bereits niedriger sein als 1 Atm. In solchem Falle (s. Fig 108) bekommt man für $p = 1$ Atm tets¹⁾ einen Schnitt, wo die Siedepunkte aller Salzlosungen hoher liegen wie ihre Sättigungstemperaturen, z. B. Nr. 5 (Fig 113). Deshalb kann man durch Eindampfen solcher Lösungen emals festes Salz bekommen, sondern passiert bei steigendem iedepunkte den Schmelzpunkt und bekommt eine salzreichere Lösung, bis man schließlich sich dem Siedepunkte des Salzes abert. So ist der Fall beim Ammonnitrat (Schmelzpt = 164°) un beim Kaliumformat²⁾ (Schmelzpt = 157°)

¹⁾ Ist die Komponente A sehr flüchtig, so kann auch der Schn t Nr 4 auftreten — ²⁾ Groschuff, Berl Ber 36 17-1 (1903)

Für solche Systeme ist also ein gesamtes Auftreten von t_4 und t_5 nur bei niedrigeren Drucken möglich, es sei denn, daß man ein flüchtigeres Lösungsmittel nimmt. So fand Smits beim Ammonnitrat mit einem Alkohol von 78,4° Siedep. wieder bei 1 Atm. Druck die beiden Siedepunkte der gesättigten Lösung: 83° und 161°.

c) Retrograde Erscheinungen. Bei der Besprechung der Umwandlung bei t_4 haben wir hervorgehoben, daß dieselbe als eine retrograde Schmelzung betrachtet werden kann. Ebenso ist die Umwandlung bei t_5 insofern retrograd, als daselbst durch Wärmezufuhr Dampf in Flüssigkeit umgewandelt wird¹⁾.

Wenn man nun die beiden Umwandlungen bei t_4 und t_5 zusammen betrachtet und dabei die Aufmerksamkeit auf die Phasen lenkt, welche neben festem B bestehen können, so hat man folgende Komplexe:

unterhalb t_4 $L + B$,
 zwischen t_4 und t_5 $G + B$,
 oberhalb t_5 $L + B$.

Es koexistiert demnach in Systemen, wo die Umwandlungslinien t_4 und t_5 nacheinander auftreten, die feste Phase B zuerst neben Lösung, dann neben Dampf, zuletzt wieder neben Lösung.

Man hat hier also — freilich kompliziert durch die Anwesenheit und Mitwirkung der festen Phase — die bei den kritischen Erscheinungen bis jetzt noch vergeblich gesuchte Erscheinung der retrograden Verdampfung (s. S. 83).

Daß diese Aufeinanderfolge der Erscheinungen so wenig konstatiert wurde, liegt an dem Umstand, daß man z. B. feste Salze gewöhnlich in offenen Gefäßen aus ihren Lösungen durch Verdampfung ausscheidet, wobei der Wasserdampf durch Diffusion verschwindet, dabei hat er keine Gelegenheit, bei Temperatursteigerung bis t_5 sich wieder mit dem Salze zu Lösung zu vereinigen.

Es fragt sich schließlich, inwiefern diese Erscheinungen geändert werden, wenn in der zweiblättrigen Fläche für Dampf und Lösung

¹⁾ In einem p, x -Schnitte ist bei t_5 die Umwandlung genau dieselbe wie bei t_4 .

entweder ein Maximum- oder ein Minimumdruck auftritt. Ohne in Einzelheiten dieser Frage einzugehen und auf die v lerlei t, x -Schnitte, die dann möglich sind, sei hier nur hervorgeoben, daß, wenn die L - G -Flächen ein Maximum aufweisen, diese Flächen sowohl von der A -Seite als von der B -Seite aus steigend sind. Daher werden die Verhältnisse für die Tripelkurve von jetzt denjenigen für B gleich, es kann nun in beiden Tripelkurven ein Maximum auftreten, das durch das Maximum in den L - G -Flächen noch mehr prononciert wird. Demnach wird auch neben beiden festen Phasen die Aufeinanderfolge

Lösung — Dampf — Lösung

bei Temperaturerhöhung möglich werden.

Besteht ein Maximumdruck in den L - G -Flächen, so sind mit A als feste Phase auch dieselben retrograden Erscheinungen durch Druckänderung bei konstanter Temperatur wie mit B (§ 348) möglich. Thatsächlich gehört hierzu das Beispiel $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ von Kuenen, denn CO_2 ist eigentlich die Komponente A , doch wegen der Existenz des Maximums in den L - G -Flächen steigen dieselben zuerst auch von der CO_2 -Seite aus. Bei niedriger Temperatur dagegen, wo der Äthangehalt in der mit fester CO_2 gesättigten Lösung größer wird, kommt man mit gesättigter Lösung und gesättigtem Dampf auf den absteigenden Teil dieser Flächen und es hat nun die retrograde Erscheinung auf, weil jetzt CO_2 wieder die Rolle der Komponente A übernimmt.

Besteht umgekehrt ein Minimumdruck in den L - G -Flächen, so sind diese jetzt von beiden Seiten absteigende. Es werden dadurch die Verhältnisse bei der Tripelkurve für festes B denjenigen gleich, die für festes A gelten, und beide Tripelkurven verlaufen demnach von den Schmelzpunkten aus absteigend.

Eine derselben wird jedoch im allgemeinen das Minimum in den L - G -Flächen überschreiten, bevor sie der zweiten begegnet. Dadurch wird für dieselbe noch ein steigender Teil bei niedrigeren Temperaturen möglich. In diesem Teile gilt für die zugehörige feste Komponente (A oder B) wieder die Möglichkeit der durch Druckänderung bewirkten retrograden Erscheinung, die so ist nur bei der Komponente B auftritt.

Bei Temperaturänderung ist jetzt neben der festen Komponente, deren Tripelkurve ein Minimum aufweist, die Aufeinanderfolge

Dampf — Lösung — Dampf

möglich. Es fehlen jedoch bis jetzt Beispiele.

d) Anwendung auf andere Probleme. Die Thatsache, daß sich nahe am Schmelzpunkt einer schwer flüssigen Substanz aus derselben und dem übergeleiteten Dampf einer zweiten Substanz sogar bei niedrigen Drucken Lösungen bilden können, ist berufen, auf mannigfache chemische Probleme ein neues Licht zu werfen. Weil genaue Untersuchungen auf diesen Gebieten meistens fehlen, können jedoch nur einige Andeutungen gegeben werden. So ist hier z. B. das Verhalten geschmolzener Metalle gegenüber Gasen zu betrachten. Ein solches System ist gänzlich mit einem System aus Salz und Wasser vergleichbar, das Metall mit dem Salz.

In der letzten Zeit ist nun vielfach bewiesen, daß geschmolzene Metalle Gase auflösen können, am meisten Sauerstoff, wahrscheinlich wegen der Bildung von Oxyd im flüssigen Gemisch. Dadurch wird der Schmelzpunkt deutlich erniedrigt, bei Ag und Cu durch Luftsauerstoff um 20° und 16° . Die Lösung ist dann an Sauerstoff von $\frac{1}{5}$ Atm. gesättigt. Dieser Druck ist nun beim Silber niedriger als der Maximumdruck der Tripelkurve, weil das Silber beim Abkühlen auskrystallisiert unter Austreibung des Sauerstoffs (Spratzen des Silbers). Diese Erscheinung findet also bei derjenigen Temperatur statt, welche oben der zweite Siedepunkt genannt ist. Es kocht formlich beim Abkühlen die Silberflüssigkeit, welche sich in festes Silber und gasförmigen Sauerstoff zerlegt. Ebenso löst geschmolzenes Bleioxyd Sauerstoff und scheidet diesen beim Erstarren wieder aus. Wenn sich im flüssigen Zustande teilweise Oxydationsprodukte gebildet haben, so werden dieselben bei der Erstarrung wieder zerlegt.

Dagegen kann geschmolzenes Kupfer beim Erstarren an der Luft gänzlich in Cu_2O übergeführt werden. Man muß daraus schließen, daß beim Druck von $\frac{1}{5}$ Atm. bereits die Tripelkurve für festes Cu_2O neben Lösung und Sauerstoffgas erreicht wird.

Die nähere Betrachtung dieser Verhältnisse sowie der Umstände, bei welchen Silber und PbO im festen Zustande oxydiert werden können, muß bis zum dritten Hefte verschoben werden, wo die Gleichgewichte zwischen Verbindungen mit Lösung und Dampf betrachtet werden sollen.

Ähnliche Fragen kommen zur Sprache, wenn die Möglichkeit der Bildung solcher Mineralien bei höheren Temperaturen betrachtet wird, die einen gasförmigen Bestandteil enthalten, so z. B. die Karbonate. Von der allgemeinsten Bedeutung ist jedoch das Wasser.

Seit dem Anfange des neunzehnten Jahrhunderts hat sich mehr und mehr die Meinung Bahn gebrochen, daß das Wasser auch bei der Bildung der plutonischen Gesteine eine wichtige Rolle gespielt hat. Seitdem Guthrie nun die Möglichkeit eines kontinuierlichen Überganges zwischen Lösung und Schmelzung entdeckte¹⁾, ist eigentlich der prinzipielle Unterschied zwischen der Bildung von Mineralien aus wässriger Lösung und aus einem Schmelzfluß verschwunden. Es giebt denn auch mehrere derselben, die entweder in der Natur oder auf kunstlichem Wege auf beide Weisen gebildet worden sind.

Damit ist aber noch keine genaue Kenntnis über die Umstände dieser Bildung erworben, und speziell das Verhalten der Silikate in der Nähe ihrer Schmelzpunkte gegenüber Wasser ist vielfach noch dunkel.

Bei den meisten Geologen herrscht die Idee vor, daß zur Auflösung von Wasser in geschmolzenen Silikaten gewaltige Drucke nötig sind. Die Möglichkeit der Verschmelzung von glühend flüssigem Wasser und glühend flüssigem Gestein ist von Bunsen²⁾ als notwendige Hypothese für die Erklärung der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands mehrmals betrachtet worden, speziell für die Bildung zeolithischer Silikate mitten in plutonischen Gesteinen.

Die späteren Geologen haben sich dieses Wasser im hyperkritischen Zustande gedacht, weil die Schmelztemperaturen aller

¹⁾ S. 216 — ²⁾ Liebig Ann. 61, 274 (1847), Pogg. Ann. 83, 240 (1851)

Silikate sehr viel höher liegen als die kritische Temperatur des Wassers. Dabei hat man aber meistens aus dem Auge verloren, daß Lösungen mit geringem Wassergehalt sehr wohl flüssig denkbar sind, weil ihre kritischen Temperaturen durch die große Menge Silikat enorm erhöht werden.

Nach den oben geschilderten Verhältnissen können wir aber noch viel weiter gehen und die Löslichkeit von Wasser in geschmolzenen Silikaten beim Überführen von Dampf bei Drucken von 1 Atm. oder weniger als ganz zulässig betrachten. Nach Versuchen von Loewinson-Lessing¹⁾ würde das von geschmolzenen Feldspaten, Pyroxenen und Amphibolen absorbierte Wasser nur 0,1 Proz. betragen.

In vielen natürlichen Gesteinen und Gesteinsgläsern ist der Wassergehalt jedoch viel größer. Gautier²⁾, der sich in den letzten Jahren viel mit dergleichen Untersuchungen beschäftigte, fand in vielen „roches ignées“ 1 bis 2 Proz. Bei einzelnen ist dies sicher darauf zurückzuführen, daß die Aufnahme unter größerem Druck stattgefunden hat. Deshalb verlieren sie das Wasser beim Aufschmelzen, so viele Zeolithe nach Versuchen von Dolter³⁾, und ebenso der Obsidian⁴⁾, der sich dadurch zu einer schaumigen Masse aufbläht.

Bunsen⁵⁾ hat jedoch bereits einen Versuch beschrieben, woraus die Möglichkeit der Bindung einer größeren Quantität Wasser auch ohne größeren Druck sich folgern läßt. Er schmolz nämlich Kieselerde, Kalk und Ätzkali in offenem Gefäß zusammen und erhielt daraus beim Erstarren ein stark wasserhaltiges Calciumsilikat (46,4 Proz. H_2O). Danach sollten alkalreiche und überbasische Silikate viel leichter bei Glühhitze größere Wassermengen ohne starken Druck festhalten können.

Sehr wenig aufgeklärt ist dagegen noch die Art und Weise, in welcher dieser Wassergehalt beim Abkühlen in den Gesteinen erhalten bleibt. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen dem Fall, daß sich beim Abkühlen wasserfreie oder wasserhaltige Silikate

¹⁾ Siehe S 359 der S 212 angeführten Abhandlung. — ²⁾ Compt rend. 132, 58 — ³⁾ Neues Jahrb Miner, Geol, Paläont 1890, I, S 118 — ⁴⁾ Brauns, Chem Mineralogie 1896, S 76 — ⁵⁾ Pogg. Ann 83, 237 (1851).

abscheiden. Ist ersteres der Fall, so sollte alles Wasser entweichen, sobald bei der Abkühlung der Wasserdruck der erstarrenden, also gesättigten Schmelze bis zu dem herrschenden Druck angestiegen war. Da nun voraussichtlich der Maximumdruck der gesättigten Lösung sehr hoch sein wird (weil der Schmelzpunkt des Silikats so hoch liegt), so wird ein Entweichen von Wasserdampf vielfach auftreten. Daher haben viele Geologen hierin eine oftmals wirksame Ursache der vulkanischen Erscheinungen gesehen¹⁾. Ist jedoch der herrschende Druck größer als der Maximumdruck der gesättigten Lösung, so kann dieselbe bis auf gewöhnliche Temperatur erkalten, ohne daß das Wasser entweicht, und dieses bleibt schließlicb verteilt im erstarrten Gestein in nahezu reinem Zustande übrig, weil die Löslichkeit der Silikate bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein ist. Vielleicht ist die Viskosität vieler erstarrenden Schmelzen dabei beherrschend gewesen.

Setzt sich dagegen aus der wasserhaltigen Schmelze ein wasserhaltiges Silikat beim Erstarren ab, so konnte es begreiflicher erscheinen, daß die ganze anwesende Wassermenge gebunden bliebe, weil dieselbe doch wohl immer geringer ist als die Menge, welche vom hydratischen Silikat gebunden werden kann. Und dies wird (wie wir im dritten Hefte sehen werden) der Druck einer erstarrenden Schmelze bei Abkühlung sinken, wenn der Wassergehalt der sich abscheidenden Verbindung größer ist als derjenige der Schmelze. Dann sinkt der Druck beim Erstarren jedenfalls unter den Betrag des Dampfdruckes der noch nicht erstarrten Schmelze.

Wir sind bis jetzt ganzlich im ungewissen, ob diese Drucke groß oder klein sind, um so mehr, als hier ein unerwarteter Widerspruch zu bestehen scheint. Denn beim Erstarrungspunkt einer Schmelze, aus der sich neben wasserfreiem auch wasserhaltiges Silikat ausscheidet, ist der Dampfdruck der Schmelze (siehe weiter im dritten Hefte) gleich demjenigen des festen Hydrats. Und nun beobachtete Dolter an vielen Zeolithen und Bunsen an seinem künstlichen Silikat, daß dieselben bereits

¹⁾ Dies hat z. B. Guthrie hervorgehoben (Philos. Mag. 18, 118, 1884).

unterhalb der Glühhitze ihr Wasser verlieren. Es ist demnach schwer zu verstehen, wie sie sich aus einer glühenden Schmelze gebildet haben konnten. Genaue Untersuchungen über die Dampfdrucke fester und schmelzender Zeolithe sind nötig, bevor diese Thatsachen richtig gedeutet werden könnten.

3. Umwandlungen bei konstantem Volum.

Die Umwandlungen zwischen festem B , Lösung und Dampf, welche im vorigen beschrieben wurden, fanden bei konstantem Druck nur bei einer bestimmten Temperatur, t_4 oder t_5 , statt. Wir wollen jetzt noch die Reihenfolge der Erscheinungen betrachten, wenn festes B neben Lösung und Dampf bei konstantem Volum erhitzt wird. Dergleichen Erscheinungen werden zur Beobachtung gelangen bei Löslichkeitsbestimmungen hochschmelzender Substanzen in leicht flüchtigen Lösungsmitteln, wobei sehr oft die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen sich oberhalb 1 Atm. erheben werden.

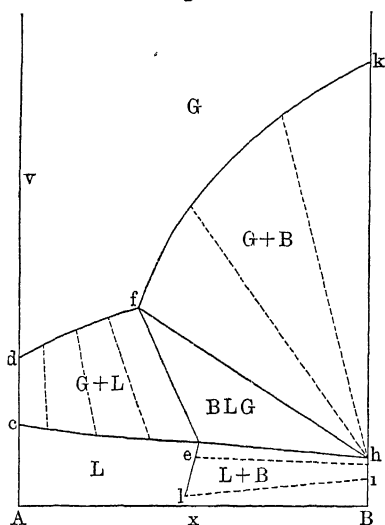
Man wird dann die Löslichkeit in verschlossenen Röhren bestimmen müssen und hat dazu die Mengen der beiden Komponenten und das Verhältnis ihres Volums zum Volum der Röhre (Füllungsgrad) so zu wahlen, daß bei niedriger Temperatur die drei Phasen nebeneinander bestehen.

Die Reihenfolge der Änderungen, welche jetzt beim Erhitzen stattfinden, wird bedingt: 1. durch das Verhältnis der Komponenten, 2. durch den Füllungsgrad. Für jede Konzentration wird man eine Reihe Zustände durchlaufen, die in dem p, t -Schnitt der Raumfigur für diese Konzentration gelegen sind. Ein derartiger Schnitt für einen ziemlich großen Gehalt an B ist bereits früher (S. 147) gegeben. Die Teile dieser Figur, die durchlaufen werden, sind jedoch nur bei Kenntnis der Volumverhältnisse anzugeben.

a) $v-x$ -Diagramm bei konstanter Temperatur. Wir wollen daher zuerst ein $v-x$ -Diagramm ableiten für eine Temperatur zwischen der eutektischen und dem Schmelzpunkt von B , und denken uns dieselbe auch oberhalb der Schmelztemperatur von A . Reines A ist dann bei der gewählten Temperatur flüssig.

In der Fig. 118 stellt Ac das Molekularvolum von flüssig n A , und Ad das Molekularvolum seines gesättigten Dampfe dar. Ebenso ist Bh das Volum von festem B und Bk dasjenige eines gesättigten Dampfes. Wenn nun noch Konzentration und olum des Dampfes und der Lösung im Dreiphasengebilde BLG urch f und durch e dargestellt werden, so werden in Fig. 1 die

Fig 118.



folgenden Phasen und Phasenkomplexe dargestellt. df giebt die v, x -Werte der Dampf-gemische, welche mit den Lösungen ce koexistieren können. Die Kurve df richtet sich aufwärts, weil die Dampf-dimension beim Zumischen von B zu A sich verkleinert, also das Molekularvolum des gesättigten Dampfes sich vergrößert (vergl. auch die v, x -Figuren S. 85 und 148).

Die Richtung der Kurve ce wird sich im allgemeinen nicht viel von einer Geraden unterscheiden, weil die Volumina

flüssiger Gemische nur geringe positive oder negative Abweichungen von der Summe der Volumina ihrer Komponenten aufweisen. Die Verlängerung der Kurve wurde auf der B -Achse in einem oberhalb h gelegenen Punkt enden.

Die Kurve fk stellt die v, x -Werte der Reihe der Dämpfe dar, welche neben festem B bestehen. Auch diese Kurve läuft stark aufwärts in Übereinstimmung mit der Gestalt der gleichnamigen Kurve in der p, x -Figur (S. 112).

Die v, x -Werte, welche zwischen ce und df liegen, bezeichnen Komplexe von $L + G$ an, deren koexistierende Phasen an den Endpunkten einer Reihe von Geraden liegen zwischen cd und ef ¹⁾.

¹⁾ Die Lage dieser Geraden ist nur experimentell zu bestimmen.

Die v, x -Werte im Felde hfk deuten Komplexe $B + G$ an. Da der Dampf f einem größeren Druck entspricht als k , sollte das Molekularvolum der festen Phase B , die zu f gehört, durch einen Punkt h' ein wenig unterhalb h angedeutet werden. Wegen der geringen Größe werden wir jedoch diesen Unterschied vernachlässigen und die feste Phase B neben Dampf stets durch h andeuten. In der Figur hfk wird dann der zu einem Komplex $B + G$ gehörende Dampf gefunden in dem Punkte, wo eine durch h und den v, x -Punkt des Komplexes gelegte Gerade die Kurve fk trifft.

Oberhalb df und fk befindet sich das Gebiet G der ungesättigten Dämpfe.

Das Dreieck feh umfaßt die v, x -Werte der Komplexe BLG .

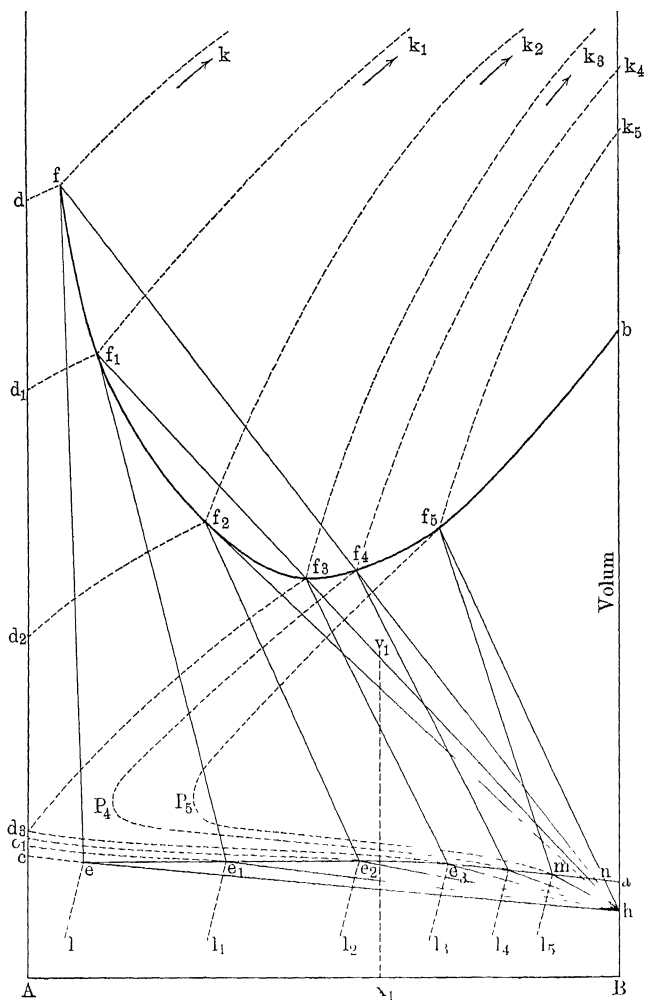
Unterhalb ce befindet sich das Gebiet der ungesättigten Flüssigkeiten L , zur rechten Seite begrenzt durch eine Kurve el , welche die Änderung der mit festem B gesättigten Lösung bei Volumverkleinerung angiebt. Gewöhnlich nimmt dadurch der Gehalt der Lösung ab. Die Kurve el ist nur eine kurze Strecke fortgesetzt, weil die Kompressibilität der Lösungen klein ist und unsere Kenntnisse über die Phasenveränderungen bei sehr großen Drucken unbedeutend sind. Zur Reihe Lösungen el gehört die Reihe h_2 der Volumina der festen Phase B .

Die Fig 118 giebt also eine Übersicht aller Phasen oder Phasenkomplexe, aus welchen eine Mischung von bestimmter Konzentration bei bestimmtem Volum bei der betrachteten Temperatur besteht. Das Dreiphasengebilde BLG ist also nur existenzfähig, wenn die v, x -Werte des Systems sich im Dreieck feh befinden. Die übrigen Gebilde sind daneben angegeben worden, weil die Änderungen, welche der Komplex BLG bei Temperaturerhöhung erfährt, sich durch die Beantwortung der Frage ergeben, wie sich die Lage des Dreieckes feh dabei verändert und in welche Gebiete ein Punkt dieses Dreieckes übertreten kann.

b) Änderung der Lage des Dreiphasendreieckes mit der Temperatur. Die Änderung der Lage des Dreiphasendreieckes feh ist in Fig. 119 (a. f. S.) schematisch angegeben für einen

Stoff *B* mit normaler Gestalt der Löslichkeitskurve, wobei also der Gehalt an *B* in gesättigter Lösung sowie in gesättigtem Dampf von der eutektischen Temperatur bis zum Schmelzpunkt

Fig. 119.



von *B* fortwährend zunimmt. Weiter ist angenommen, daß ein hochschmelzender Stoff mit geringer Flüchtigkeit, *A* ein solcher mit niedrigem Schmelzpunkt und großer Flüchtigkeit ist

In solchem System sind die Änderungen, welche der Dreiphasenkomplex BLG erleiden kann, am meisten ausgesprochen und am umfassendsten.

Volum und Konzentration des mit B gesättigten Dampfes seien bei der eutektischen Temperatur durch f , der gesättigten Lösung durch e dargestellt. Die x -Werte beider Punkte sind jetzt klein und wenig verschieden. Wenn der Unterschied der Schmelzpunkte von A und B sehr stark ist, könnte die Löslichkeit von B beim eutektischen Punkt fast Null sein und würden f und e sehr wenig verschieden sein von den Molekularvolumina des Lösungsmittels A als Dampf und Flüssigkeit bei seinem Schmelzpunkt. Bei fortschreitender Temperatur bewegen sich beide Punkte zur B -Achse, wo sie bei der Schmelztemperatur von B anlangen, und wo Ba und Bb die Molekularvolumina von flüssigem und gasförmigem B bei dieser Temperatur darstellen.

Die Kurve ea der gesättigten Lösungen kann vielerlei Lagen haben, wiewohl sie im allgemeinen nicht viel von einer Geraden abweichen wird. Es läßt sich zeigen, daß sie meistens wohl konkav zur x -Achse sein wird¹⁾; sind die Molekularvolumina von A und B bei ihren Schmelzpunkten wenig verschieden (e und a also nahezu auf gleicher Höhe), so kann dadurch sogar ein Maximum auftreten, daß jedenfalls sehr wenig ausgeprägt sein wird.

Dagegen weist die Kurve fb für die mit B gesättigten Dämpfe ein sehr stark ausgesprochenes Minimum auf. Dies folgt sich ganz einfach aus dem Bestehen eines Druckmaximums in der Dreiphasenkurve für BLG . Nur fällt das Minimum des Molekularvolums auf etwas niedrigere Temperatur als das Druckmaximum, wie Smits²⁾ vor kurzem bewies. Als erstes Beispiel

¹⁾ Zunaal wenn die Molekularvolumina der flüssigen Gemische bei konstanter Temperatur durch eine Gerade dargestellt werden. Zeichnet man eine Reihe solcher Geraden übereinander für gleiche Temperaturdifferenzen und nimmt auf jeder den Punkt, der mit der dazugehörigen Sättigungskonzentration übereinkommt, so wird die dadurch gelegte Kurve konkav, weil die Änderung der Konzentration anfänglich viel kleiner als nahe am Schmelzpunkt von B ist — ²⁾ kon Akad Wet Amsterdam, Dezember 1903

berechnete er die Molekularvolumina des Dampfes der gesättigten Silbernitratlösungen (S. 352).

t	p	V in Liter
133°	760	33,35
135	800	31,82
150	960	27,49
160	1000	27,02
170	1010	27,37
185	900	31,75
190	760	38,09

Das Minimum liegt hier bei 161°; der Maximumdruck bei 167°.

Bei weiterer Temperatursteigerung oberhalb 190° würde das Molekularvolum noch viel stärker ansteigen, weil der Dampfdruck des geschmolzenen AgNO_3 sehr klein ist. Das Volumminim in der Dampfkurve fb wird daher desto stärker ausgesprochen je weniger flüchtig der Stoff B ist.

Was nun die Reihenfolge der zusammengehörigen Punkte und e betrifft, so nimmt im allgemeinen die Differenz der x -Werte bei steigender Temperatur zuerst zu, später wieder ab. Bei großem Unterschied in Flüchtigkeit zwischen A und B kann dieser Unterschied sehr stark werden, wie z. B. bei f_2 und e_2 der Fall ist. Verbindet man die Reihe der Punkte f und e mit h , so bekommt man die Reihe der Dreiphasendreiecke bei steigender Temperatur. Es sind sechs derselben in der Figur angegeben. Man sieht daraus, daß die Seiten fe und eh sich bei Temperaturerhöhung stetig nach rechts bewegen; dagegen bringt die besondere Gestalt der Dampfkurve fb es mit sich, daß die dritte Seite fh sich zuerst nach links bewegt, bis der Stand f_2h erreicht ist, wobei f_2h eine Tangente an der Kurve fb ist; nachher bewegt sich diese Seite des Dreiecks stetig nach rechts. Es folgt daraus, daß alle Punkte innerhalb des Gebietes f_2t_4h sich zweimal über einer gewissen Temperaturreihe innerhalb des Dreiphasendreiecks befinden.

Betrachten wir z. B. einen Zustand v_1-x_1 . Bei der Temperatur des eutektischen Punktes befindet derselbe sich im Dreieck

f e h; dasselbe dauert fort, bis die Temperatur (t_1) erreicht ist, wofür das Dreieck $f_1 e_1 h$ gilt, danach tritt der Punkt zur rechten Seite des Dreiecks und befindet sich deshalb (siehe Fig. 118) im Gebiete $B + G$. Dies dauert fort, solange bis $f_1 h$ über $f_2 h$ in $f_3 h$ übergegangen ist. Beim Überschreiten der dazugehörigen Temperatur (t_2) tritt der Punkt wieder ins Dreiphasendreieck und es entsteht daher wieder ein Komplex $B + L + G$. Sobald bei noch höherer Temperatur (t_3) die Seite $f_3 e_3$ an dem Punkte vorbeitrifft, befindet er sich zur linken Seite derselben im Gebiete der Phasen $L + G$, und wenn bei noch höherer Temperatur (t_4) die Kurve $f_3 d_3$ den Punkt passiert, kommt derselbe in das ungesättigte Dampfgebiet.

Wir haben also für ein System der Konzentration x_1 beim Volum v_1 die Reihenfolge folgender Phasengebilde:

(1) BLG, BG, BLG, LG, G .

Man beobachtet bei t_1 das Verschwinden der flüssigen Phase, bei t_2 das Wiedererscheinen derselben, bei t_3 das Verschwinden der festen Phase, bei t_4 das zweite Verschwinden der flüssigen Phase.

Die Erscheinungen bei t_1 und t_2 sind vollkommen analog der zuvor bei konstantem Druck beschriebenen retrograden Verdampfung neben festem B . Dieselbe kann also auch bei konstantem Volum stattfinden. Ein Unterschied mit den Erscheinungen bei konstantem Druck liegt aber darin, daß bei letzteren das Dreiphasengebilde BLG beide Male nur bei einer einzigen Temperatur, bei konstantem Volum dagegen über einer Temperaturreihe existiert. Die retrograde Erscheinung wird sich bei denjenigen v, x -Werten zeigen, die zweimal ins Dreiphasendreieck gelangen, also bei den v, x -Werten im Gebiete $f_2 f_4 h$. Die weitere Aufeinanderfolge der Phasenkomplexe stimmt im Gebiete $f_2 f_4 n m$ mit der Reihe (1) überein, weil nacheinander die Linien $f h, f e$ und die Kurve $f d$ diese Punkte passieren.

Für die anderen Gebiete laßt sich in ähnlicher Weise die Reihenfolge der Phasenkomplexe, die bei Temperaturerhöhung auftreten, aus der Reihenfolge ableiten, in welcher die Punkte

derselben durch eine oder mehrere Seiten des Dreiecks oder durch die Kurven fd , fk , ec oder el passiert werden¹⁾. Man findet so folgende Gebiete, worin die nachstehende Reihenfolge der Phasen auftritt:

1.	ff_4b	BG, G
2.	ff_2f_4	BLG, BG, G
3.	$femf_2$	BLG, LG, G
4.	f_2f_4nm	BLG, BG, BLG, LG, G
5.	f_4nab	BG, BLG, LG, G
6.	emh	BLG, BL, L
7.	mnh	BLG, BG, BLG, BL, L
8.	nah	BG, BLG, BL, L
9.	leh	BL, L

Es ist also möglich, sich darüber zu orientieren, in welcher Weise die Umwandlungen sich ändern, wenn man die Konzentration und das Volum in beliebiger Weise ändert.

Bis jetzt sind jedoch fast gar keine Versuche über Umwandlungen bei konstantem Volum angestellt. Die erste Reihe von Daten darüber ist von Centnerszwer²⁾ am System $\text{SO}_2 + \text{Anthrachinon}$ bestimmt. Derselbe konstatierte bei Gehalten von 3,5 bis 23 Proz. Anthrachinon bei größerem Volum die Reihenfolge 1, bei kleinerem Volum die Reihenfolge 3, bei noch kleinerem Volum die Reihenfolge 6. Anthrachinon ist dabei die Komponente B .

Insbesondere wurde dabei das Verschwinden und Wiedereerscheinen der Flüssigkeit im Gebiete 4 an mehreren Konzentrationen beobachtet. Diese Erscheinung ist bei derartigen Systemen, worin die Komponente A (SO_2) sehr flüchtig ist, ziemlich leicht zu realisieren, weil dabei auch der Dampfdruck der an B gesättigten Lösung stark mit der Temperatur ansteigt, daher sehr viel A in den Dampfraum übergeht, und also leicht eine Temperatur erreicht wird, wobei L verschwindet. Weiter tritt bei genügendem Erhitzen leicht eine Temperatur ein, wobei L wieder erscheint, weil bei genügendem Gehalt an B , der selb-

¹⁾ Der kontinuierliche Übergang von fd mit ec , u. H. kommt in Abschnitt IV zur Sprache — ²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 1903, S. 800

wenig flüchtig ist, der Dampfdruck der gesättigten Lösung nahe am Schmelzpunkt von B wieder sehr klein wird.

Bei Systemen, wie Salze und Wasser, dagegen war meines Wissens niemals etwas Ähnliches beobachtet, weil es hier viel schwieriger ist, das Volum groß genug zu nehmen, daß das anwesende Wasser beim Druck der gesättigten Lösung ganz verdampfen kann. Ich konnte mich jedoch überzeugen, daß bei $H_2O + KNO_3$ die Reihenfolge 4 der Erscheinungen auftritt, wenn nur genügend wenig H_2O mit viel KNO_3 im geschlossenen Rohr erhitzt wird. (Nur ist die Umwandlung $LG \rightarrow G$ hier nicht zu erreichen, wegen der geringen Flüchtigkeit des Salzes.)

Man sieht leicht in der Fig. 119, daß der Temperaturabstand zwischen Verschwinden und Wiedererscheinen der flüssigen Phase im Gebiete $f_2 f_4 nm$ bei gleichem Volum mit dem Gehalt an B und bei gleichem Gehalt mit dem Volum¹⁾ wächst. In Centnerszwers Versuchen tritt jedoch keins von beiden deutlich hervor.

Bei obigen Betrachtungen wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß der eutektische Punkt des binären Systems sehr nahe an der A -Achse lag. Wenn dies nicht der Fall ist, kann die Reihe der Umwandlungen bei konstantem Volum in Phasenkomplexen, worin die feste Komponente B auftritt, sehr eingeschränkt werden. Wenn z. B. der Dampf im eutektischen Punkt zur rechten Seite des Punktes f_2 in Fig. 119 liegt, verschwindet die Möglichkeit der retrograden Erscheinung²⁾ und damit ein Teil der Umwandlungsreihen 1 bis 9, S 366. Es wäre leicht, durch eine neue Figur die in solchem Fall möglichen Umwandlungen abzuleiten

Ebenso laßt sich das thun für die nicht besprochenen Umwandlungen bei konstantem Volum bei größerem Gehalt an A ,

¹⁾ Letzteres stimmt mit dem Verhalten bei konstantem Druck, wo der genannte Temperaturabstand bei geringem Druck auch am größten war —

²⁾ Bei konstantem Druck hört diese Möglichkeit auf, wenn der eutektische Punkt sich vorbei einem eventuellen Maximum in der Kurve des Dreiphasendruckes befindet. Bei konstantem Volum liegt jedoch die Grenze nicht beim Minimumvolum des gesättigten Dampfes (niedrigster Punkt der Kurve f_1, b), sondern noch ein wenig früher bei f_2

wo diese Komponente als feste Phase auftritt¹⁾, und für solche niedrige Temperaturen, bei denen keine Flüssigkeit besteht. Die Betrachtungen würden sich an die (S. 148 u. ff.) bereits gegebenen Darlegungen anschließen und das Bild der Umwandlungen bei konstantem Volum vervollständigen, das bis jetzt nur teilweise ausgearbeitet ist.

IV. Umwandlungen in der kritischen Gegend.

In den Abschnitten I bis III dieses Paragraphen haben wir t, x -Schnitte der Raumfigur besprochen für Drucke, welche niedriger waren als die kritischen Drucke der Lösungen. Wir wenden wir uns jetzt zu den Umwandlungen in der kritischen Gegend, so erinnern wir zuerst daran, daß in § 2, IV, insbesondere S. 88 u. ff. bemerkt wurde, wie die kritische Kurve von der kritischen Temperatur C der Komponente A fortwährend zu höheren Temperaturen sich bewegt, wenn die kritische Temperatur D der Komponente B höher liegt als diejenige von A , und es kein Maximum in den p, x -Kurven der flüssigen Gemische beider giebt.

Ist dabei der Unterschied der beiden kritischen Temperaturen bedeutend, so tritt in den kritischen Drucken ein Maximum auf (Fig. 42, S. 88).

Wenn wir jetzt als Komponente B Stoffe betrachten, die wenig flüchtig sind, hoch gelegene Schmelzpunkte und also so mehr hohe kritische Temperaturen aufweisen, so ist für solche Systeme die beschriebene Sachlage ganz sicher vorliegend.

Weil nun die Schmelzkurve der Komponente A sich von deren Schmelzpunkt zu niedrigeren Temperaturen ausdehnt, so können erstens kritische Erscheinungen niemals an Lösungen, die neben festem A bestehen, zur Beobachtung kommen.

Anders steht die Sache mit der Komponente B . Wenn ihr Schmelzpunkt auch niedriger liegt als die kritische Temperatur von A , so existieren Lösungen neben festem B auch nur bei

¹⁾ Bei den Umwandlungen, woran festes A teilnimmt, kommen keine retrograden Erscheinungen vor.

Temperaturen, bei denen noch von keinen kritischen Erscheinungen die Rede ist.

Wenn dagegen der Schmelzpunkt von B höher liegt als die kritische Temperatur von A , können je nach Umständen kritische Erscheinungen entweder nur an ungesättigten oder auch an gesättigten (in Bezug auf B) Lösungen auftreten. Wir besprechen beide nacheinander.

1. Kritische Erscheinungen treten nur auf an ungesättigten Lösungen.

a) Kritische Temperaturen bei Lösungen schwer fluchtiger Stoffe. Damit die kritischen Erscheinungen nur an ungesättigten Lösungen auftreten, ist es nötig, daß bei jeder Temperatur, oberhalb der kritischen von A , die an B gesättigte Lösung konzentrierter sei als diejenige, für welche diese Temperatur die kritische ist. Je größer daher bereits bei der kritischen Temperatur von A die Löslichkeit von B ist, desto leichter wird sich dieser Umstand realisieren. Andererseits wird es auch abhängen vom Betrag der Erhöhung, welche die kritische Temperatur von A durch Zusatz von B erfährt. Darüber sind unsere Kenntnisse aber sehr dürftig.

Die Untersuchungen über kritische Temperaturen von Gemischen, die oben bereits angeführt wurden (S. 84 u. ff.), bezogen sich alle auf solche, bei denen die Flüchtigkeit der beiden Komponenten nicht sehr stark verschieden war. Bei den Lösungen schwer fluchtiger Stoffe, welche wir jetzt betrachten, ist erst vor kurzem mit der Bestimmung kritischer Temperaturen ein Anfang gemacht, und dieselben beziehen sich nur auf verdünnte Lösungen von nicht viel mehr als 1 Mol-Proz. Gehalt an B .

Es sind die Versuche von Centnerszwer¹⁾ an Lösungen in flüssigem SO_2 oder NH_3 , deren kritische Temperaturen, wie nach der Theorie zu erwarten, durch Zusatz von allerlei schwer flüchtigen organischen Substanzen sich erhöhten. Darunter waren sowohl solche, deren Schmelzpunkt niedriger, als andere, deren

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 417 (1903). Es findet sich dort eine gute Übersicht der Literatur.

Schmelzpunkt höher lag wie die kritische Temperatur der Lösungsmittel. Die Zunahme erwies sich bei Gehalten bis etwa 1 Mol.-Proz. proportional dem Gehalt und war bei den sehr wenig flüchtigen Stoffen auch nahe übereinstimmend. Die Erhöhung pro Mol.-Proz. betrug dafür:

bei SO_2 : 11,3°,

„ NH_3 : 13,0°

Der Unterschied ist also bei diesen Lösungsmitteln sehr klein. Van't Hoff¹⁾ versuchte dafür ein Annäherungsgesetz abzuleiten und fand dafür die Beziehung.

$$\Delta T = 0,03 T_K,$$

worin T_K die (absolute) kritische Temperatur des Lösungsmittels und ΔT die Erhöhung desselben durch 1 Mol.-Proz. des Zusatzes. Die Ableitung der Regel erscheint mir sehr unsicher. Nach derselben wäre ΔT für SO_2 und NH_3 darum nahezu gleich, weil die T_K -Werte sehr nahe übereinstimmen (429,6° und 403,6°).

Jedenfalls gilt eine derartige Annäherungsregel nur für sehr verdünnte Lösungen und setzt daher nicht in den Stand, die Lage der kritischen Kurve für große Konzentrationen vorherzusagen.

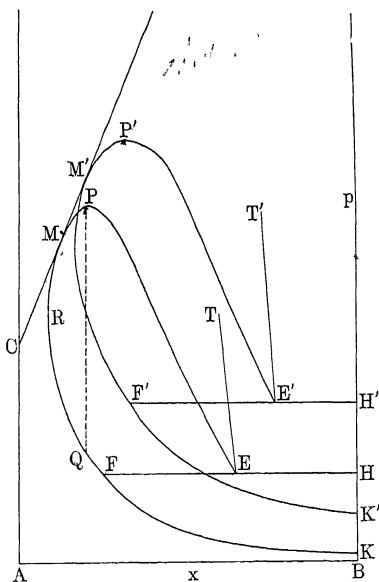
So viel scheint jedoch gewiss, daß die kritische Temperatur von Lösungen einer wenig flüchtigen Substanz B sehr stark mit der Konzentration derselben ansteigt. Daher entsteht die Möglichkeit, daß für viele Stoffe B , deren Schmelzpunkte höher liegen wie die kritische Temperatur von A , dennoch die mit festem B koexistierenden Lösungen mehr B enthalten als die Lösung, für welche diese Temperatur die kritische ist, da bei der kritischen Erscheinung nur an ungesättigten Lösungen zur Beobachtung kommt. Dafür sind bereits bei den älteren Versuchen Beispiele gefunden. Solche Lösungen scheiden dann den gelösten Körper beim Überschreiten der kritischen Temperatur nicht aus. Am deutlichsten war das, wenn dieser Stoff gefärbt war, wie in dem Versuche von Hannay und Hogarth mit einer Lösung von Kobaltchlorid in Alkohol, oder von Cailletet und Caradeau mit einer solchen von Jod in CO_2 (s. bei Centnerszwer).

¹⁾ Chem. Weekblad 1903, S. 93.

b) Gestalt der p, x -Schnitte der Raumfigur. Dieses erhellt am besten bei der Betrachtung der Gestalt, welche die p, x -Schnitte der Raumfigur in solchem Falle oberhalb der kritischen Temperatur von A aufweisen. Ein derartiger Schnitt ist bereits früher (Fig. 59, S. 116) gegeben. Wenn jedoch die Flüchtigkeit der Komponente B noch sehr klein ist bei der kritischen Temperatur von A , dessen Dampfdruck daselbst etwa 50 bis 100 Atm. betragen kann, so wird (siehe S. 31 und Fig. 10) die Dampfkurve noch vielmehr und über eine größere Strecke sich der A -Achse nähern, wie in Fig. 120 für zwei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur von A angegeben ist.

Der Flüssigkeitszweig PE sowie der Dampfzweig PF , die im kritischen Punkte P sich zu einer Schlinge vereinigen, haben hier eine starke Ausdehnung, weil vorausgesetzt wurde, daß die an B gesättigte Lösung E bereits sehr konzentriert war. Dadurch ist auch der Dreiphasendruck HB sehr viel kleiner als der kritische Druck im Punkte P . Der gesättigte Dampf F' hat jedoch noch einen kleinen Gehalt an B .

Fig. 120



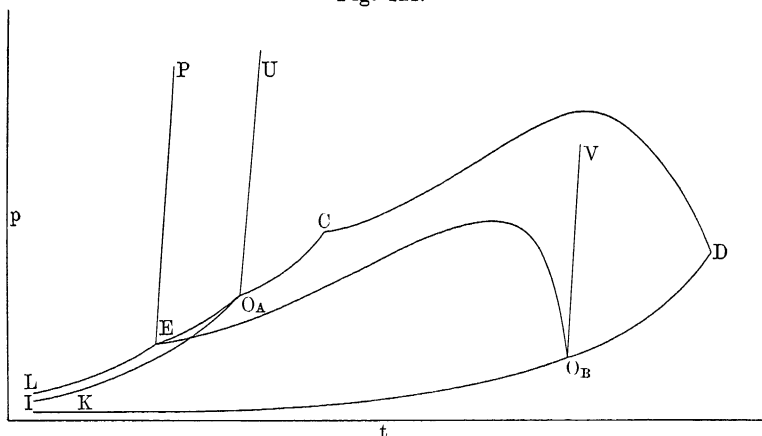
Bei höherer Temperatur werden sich die Punkte P , F' und E zu B -Achse hin verschieben, bis F' und E daselbst beim Schmelzpunkte von B zusammenfallen. P hat also in der Nähe dieser Schmelztemperatur ganz sicher eine geringere Konzentration als F' . In der Nähe der kritischen Temperatur von A kann dieselbe auch zwischen den Konzentrationen von F' und E liegen, wenn die Löslichkeit von B daselbst noch sehr gering ist. Oberhalb der Schmelztemperatur von B würde man nichts anderes als eine Reihe von p, x -Schlingen

bekommen, die sich um so mehr einschränken, je mehr sich die Temperatur der kritischen Temperatur von B nähert, wie das bereits in Fig. 47, S. 98 angegeben ist¹⁾.

Wollte man die jetzt betrachtete Raumfigur durch eine Reihe p, x -Schnitte darstellen, so würde der obere Teil derselben Fig. 47 entsprechen. Zwischen dem Schmelzpunkt von B und der kritischen Temperatur von A (C) werden die Isothermen die Gestalt der Fig. 120 haben, bei noch niedrigeren Temperaturen wurde die Raumfigur sich nicht von der früher betrachteten unterscheiden, weil dabei der Schmelzpunkt von B niedriger als die kritische Temperatur von A vorausgesetzt wurde. Nur muß im jetzigen Fall das Maximum des Dreiphasendruckes sehr stark ausgeprägt sein (S. 366²⁾).

Man orientiert sich über die allgemeine Lage der modifizierten Raumfigur am besten durch eine p, t -Projektion der-

Fig. 121.



selben, welche in Fig 121 zum Ausdruck kommt. Das Charakteristische derselben liegt darin, daß wohl die Tripelkurve $E O_B$ (man vergleiche mit Fig. 64, S 130) für die Gleichgewichte von festem B mit L und G sich teilweise oberhalb der kritischen

¹⁾ Die umhüllende Kurve (' MM' ' ist hier wie dort die Vereinigung der Maximaldruckpunkte der zweiblätterigen Fläche. — ²⁾ Eine solche Zusammenstellung der p, x -Schnitte ist vor kurzem von Smits gegeben, Versl Kon Akad Amsterdam, Dec 1903, S 660 (English, S 481)

Temperatur C ausdehnt, jedoch gänzlich unterhalb der kritischen Kurve CD liegt. Es ist jetzt CO_AEO_BD das Gebiet der ungesättigten Lösungen neben Dampf und deshalb finden die kritischen Erscheinungen nur an ungesättigten Lösungen statt.

c) Besonderheiten der kritischen Erscheinungen. Die besondere Gestalt, welche die p, x -Schlinge in Fig. 120 infolge der geringen Flüchtigkeit der Komponente B hat, verursacht eine starke Ausdehnung des Gebietes der retrograden Kondensation (S. 83 u. 98). Dasselbe umfaßt jetzt die p, x -Werte innerhalb der Kurve QRP und der Geraden PQ . Bei den meisten bis jetzt untersuchten binären Gemischen war ein solches Gebiet sehr klein. Hier ist jedenfalls der Druckunterschied der Punkte Q und P sehr groß. Smits¹⁾ hat dies bei Versuchen mit Äther und Anthrachinon bereits konstatieren können, wo die Druckdifferenz mehrere Atmosphären sein kann. Auch die Konzentrationsdifferenz zwischen R und P scheint sehr bedeutend sein zu können.

Dieser Umstand hat eine merkwürdige Folge in Bezug auf die Bestimmung der kritischen Temperatur der Lösungen, welche jedoch leichter an der Hand einer v, x -Figur zu diskutieren ist. In der Fig 119 ist bereits angenommen, daß die kritische Temperatur von A passiert wird, nämlich bei derjenigen Temperatur, wofür die Dampf- und Flüssigkeitskurven $f_3 d_3$ und $e_3 c_3$ einander in der A -Achse begegnen. Für die höheren Temperaturen entstehen dadurch kontinuierliche Kurven wie $f_4 P_4 e_4$ und $f_5 P_5 e_5$, worin der kritische Punkt P stets mehr zur B -Achse sich verschiebt.

Nach der Theorie von van der Waals liegt jede Volumkonzentration-Kurve für eine höhere Temperatur innerhalb einer solchen für eine niedrigere, also ähnlich wie in Fig 119. In Fig 122 (a + S) sind nun drei derartige Kurven für nahe aufeinander folgende Temperaturen $t_1 - t_2$ schematisch angegeben. Dabei stimmen die Punkte $EPRQI'$ mit den gleichnamigen Punkten der p, x -Kurve (Fig. 120) überein. E und I' sind also zwei koexistierende Phasen, Lösung und Dampf, EP ist der Dampf-

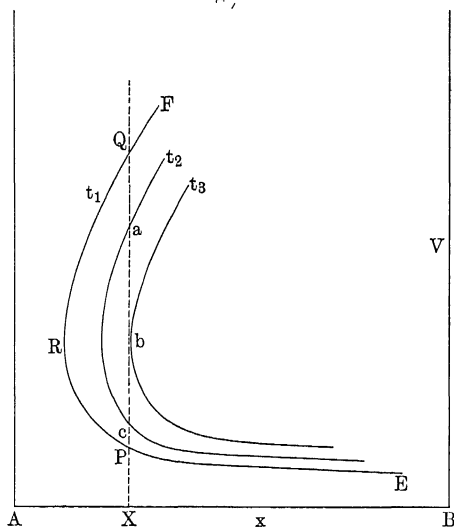
¹⁾ Siehe S. 391

zweig, EP der Lösungszweig, P der kritische Punkt, wo beide Phasen einander gleich werden.

Für eine Konzentration $x = AX$ an B ist also die Temperatur t_1 die kritische, es wird deshalb beim Erhitzen der Meniskus etwa in der Mitte des Rohres verschwinden, wenn das gebotene Volum pro Molekel des Gemisches gleich PX ist. Während nun aber bei reinen Stoffen die Flüssigkeit bei tieferer Temperatur als die kritische unten im Rohr verschwindet, oder der Dampf oben im Rohr, wenn das Volum größer oder kleiner ist als das kritische, so ist die Sachlage hier komplizierter.

Ist das Volum geringer als PX , so wurde der darstellende Punkt bereits bei etwas niedrigerer Temperatur als t_1 unterhalb des Lösungszweiges der betreffenden Kurve kommen (die links

Fig. 122.



von der Kurve für t_1 gelegen ist) und deshalb bei dieser niedrigeren Temperatur der Dampf (oben im Rohr) verschwinden. Je größer der Volumunterschied, desto größer auch die Abweichung der Temperatur, wobei das zweiphasige Gebilde verschwindet, von der kritischen.

Ist das Volum des Gemisches umgekehrt größer als QX , so überschreitet der darstellende Punkt bereits bei niedrigerer Temperatur als t_1 den Dampfzweig der betreffenden Kurve, und es verschwindet also bei niedrigerer Temperatur (unten im Rohr) die Flüssigkeit.

Lassen wir jetzt das Volum abnehmen, so steigt die Temperatur, wobei die Flüssigkeit verschwindet. Ist das Volum gleich QX , so ist dies der Fall eben bei der kritischen Temperatur t_1

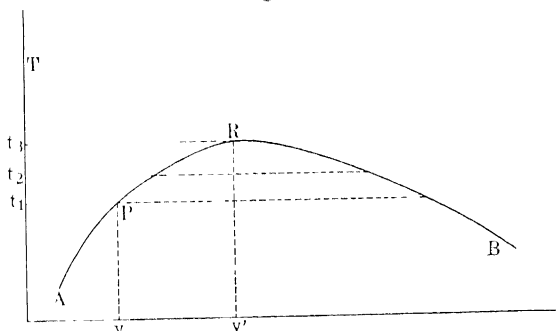
des Gemisches; die Erscheinung ist jedoch nicht die kritische, weil die Flüssigkeit graduell verschwunden ist und nur die allerletzte Quantität derselben bei t_1 .

Wird das Volum des Gemisches noch kleiner genommen, z. B. aX , so findet die Überschreitung des Dampfzweiges und also das Verschwinden der letzten Flüssigkeit bei der Temperatur t_2 statt, also höher als die kritische. Bei noch geringerem Volum steigt diese Temperatur bis zu derjenigen (t_3), wobei das untersuchte Gemisch ein Volum bX einnimmt, gleich dem Volum im kritischen Berührungspunkt R_3 der Kurve für t_3 .

Bei noch kleinerem Volum, z. B. cX , überschreitet wieder der Punkt die Kurve für t_2 (und wieder den Dampfzweig); deshalb ist die Temperatur des Verschwindens der Flüssigkeit gesunken. Dies dauert fort bis zu einem Volum PX , wobei die wahre kritische Erscheinung auftritt. Stellt man die Abhängigkeit der Temperatur des Verschwindens des Zweiphasengebildes vom Volum graphisch dar, so bekommt man also eine Figur wie Fig. 123. Ist das Volum kleiner als das kritische Volum V , so verschwindet der Dampf bei einer Temperatur, die von A bis P steigt, je größer das Volum.

Bei P ist die kritische Temperatur t_1 des Gemisches erreicht und es tritt die kritische Erscheinung ein. Ist das Volum größer,

Fig 123



so verschwindet die Flüssigkeit, die Temperatur, wobei das stattfindet, steigt zuerst bei Zunahme des Volums bis V_1 , nimmt bei weiterer Zunahme wieder ab. Zwischen der kritischen Tem-

peratur t_1 und der Maximumtemperatur t_3 giebt es daher zwei Volumina, mit denen die Flüssigkeit bei derselben Temperatur verschwindet.

Diese besondere Folge der eigenartigen Form der v, x -Kurve ist von Centnerszwer¹⁾ an Gemischen aus SO_2 mit Naphtal, Anthracen und Triphenylmethan konstatiert. Bei diesen Gemischen, zumal den beiden letzteren, deren zweite Komponente sehr wenig flüchtig ist, war der Unterschied zwischen t_1 und t_3 sehr bedeutend, 10° und mehr. Er schien bei zunehmendem Gehalt an diesen Komponenten grösser zu werden. Der Maximumpunkt wurde in vielen Fällen jedoch nicht erreicht. Centnerszwer giebt nicht das Volum pro Molekel des Gemisches, sondern das Verhältnis zwischen dem Volum der Rohre und dem Volum des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur an (Füllungsgrad). In grösserer Füllungsgrad entspricht daher einem kleineren Volumen und umgekehrt.

d) Löslichkeit oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels. Quantitative Messungen über Löslichkeit oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels waren bis vor kurzem nicht ausgeführt. Smits²⁾ veröffentlichte die ersten Daten über die Löslichkeit von Anthrachinon in Ather, dieselben kommen jedoch bei den kritischen Erscheinungen ungesättigter Lösungen zur Sprache. Kurz nachher gab Centnerszwer³⁾ die Resultate einzelner Beobachtungen, gelegentlich seiner Untersuchungen über kritische Temperaturen von Lösungen in SO_2 gesammelt. Er fand für Anthrachinon (Schmelzpunkt 273°) bei der kritischen Temperatur von SO_2 (156°) einen Gehalt von 9,15 Proz. und bei 184° 18,3 Proz. (Gewicht). Die Richtung der Löslichkeitskurve macht wahrscheinlich, dass die Löslichkeit immer grösser bleibt als der Gehalt der Lösung, die bei derselben Temperatur die kritische Erscheinung aufweist, so dass dieses System zum Typus Fig 121 gehören wird. In einem t, x -Diagramm liegt dann die Löslichkeitskurve EB ganzlich unterhalb d.

¹⁾ Er führte dabei jedoch einen anderen Beweis an, den ich wenig deutlich finde — ²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 663 (1903) — ³⁾ Ibid., 800 (1903)

kritischen Kurve CD , wie in der schematischen Fig. 124. Nach Centnerszwer ist dies auch wahrscheinlich bei den Löslichkeitskurven von Anthracen (Smpt. 213°) und Hydrochinon (Smpt. 169°), wiewohl dafür keine Bestimmungen oberhalb der Temperatur C vorliegen.

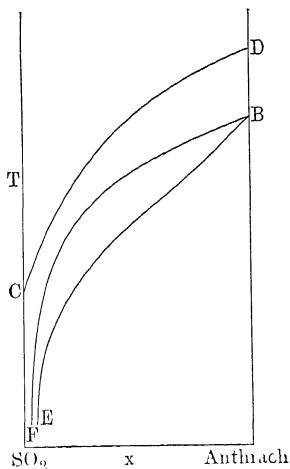
Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen fand Smits dieselbe Sachlage wie in Fig. 124 bei folgenden Systemen:

Lösungsmittel	Kritische Temperatur	Geloster Stoff	Schmelzpunkt
Ather	190°	Borneol	198
"	190	Anthracen	213
"	190	p-Oxybenzoesäure	210
Aceton	233	Anthrachinon	273
Athylacetat	240	"	273

Über die Salze und Wasser, welche zu diesem Typus gehören, siehe beim folgenden Typus (S. 382).

Alle diese Versuche wurden im zugeschmolzenen Röhrchen ausgeführt, indem man die Temperatur bestimmte, wobei die feste Phase gerade aufgelöst war. In diesem Augenblicke hat man dann jedoch neben der Lösung, je nach dem Volum der Rohre, eine größere oder kleinere Quantität Dampf, der ebenso an B gesättigt ist. Da nun die Konzentration der gesättigten Dämpfe in Fig. 124 durch die Kurve FB dargestellt wird, so bestimmt man eigentlich eine mittlere Löslichkeit, die je nach dem Volumverhältnis zwischen Lösung und Dampf im Augenblicke des Verschwindens der festen Phase näher an einem Punkte von EB oder von FB liegt

Fig 124



Es wäre im allgemeinen eine außerst schwierige Sache, die Totalkonzentration der Mischung und das Volum des Röhrchens

so zu wählen, daß in demselben Augenblicke die feste Substanz und entweder der Dampf oder die flüssige Phase verschwindet; sonst würde es so gelingen, die Konzentration der gesättigten Lösung und des gesättigten Dampfes gesondert zu bestimmen.

Centnerszwer bemerkt noch, daß eine Bestimmung dieser Größen möglich wäre, wenn man die Löslichkeitskurven für verschiedene Füllungsgrade bestimmte (welche sich also zwischen BE und BF ausdehnen würden) und daneben auch die t, x -Kurven für das Verschwinden der Lösung oder des Dampfes bei denselben Füllungsgraden. Die Schnittpunkte einer Löslichkeitskurve mit einer dieser beiden vom gleichen Füllungsgrad würde dann die t, x -Werte für gesättigten Dampf bzw. Lösung darstellen. Es erhellt aber sofort, daß dies praktisch auch nur annähernd ausführbar ist. Eine genaue Bestimmung wird nur möglich sein, wenn man in eine Cailletet-Röhre eine bestimmte Mischung bringt und nun das Volum derart ändert, daß bei der Temperatur des Verschwindens der festen Phase auch eine der beiden anderen verschwindet.

2 Kritische Erscheinungen treten auch an gesättigten Lösungen auf.

a) Bedingungen und Erscheinungen. Ist der Schmelzpunkt der Komponente B nur wenig höher als die kritische Temperatur von A , so ist notwendig die Löslichkeit bei der kritischen Temperatur bereits so groß, daß bei allen folgenden Temperaturen die gesättigte Lösung und der gesättigte Dampf eine größere Konzentration an B aufweisen als diejenige, wofür bei derselben Temperatur die kritische Erscheinung möglich ist.

Wählt man dagegen für die Komponente B Stoffe mit viel höherem Schmelzpunkt, so wird im allgemeinen deren Löslichkeit bei der kritischen Temperatur von A gering sein, es bleibt dann gleichwohl noch die Möglichkeit bestehen, daß die Konzentration von gesättigtem Dampf und gesättigter Lösung starker mit der Temperatur zunimmt als die Konzentration der kritischen Lösung, und letztere also immer ungesättigt bleibt.

Es ist aber wahrscheinlich, daß bei genügend hohem Schmelzpunkt von B die Sättigungskurven EB und FB , Fig. 124, ober-

halb der kritischen Temperatur C noch einen so kleinen Gehalt an B aufweisen, daß daraus eine Begegnung mit der kritischen Kurve CD hervorgeht. Es wäre dann die kritische Temperatur einer gesättigten Lösung vorhanden.

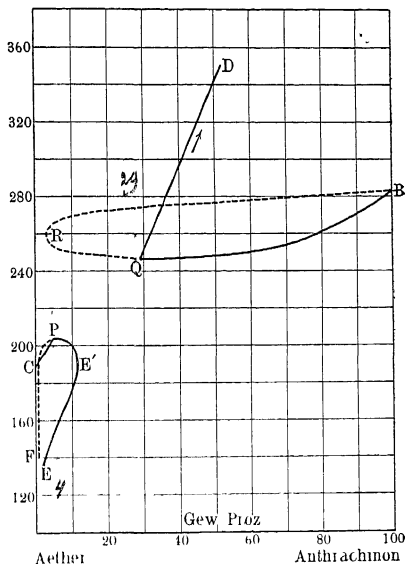
Da es sich erwarten liefs, daß die gehörige Umbildung der in diesem Heft entwickelten Raumfigur eine vollständige Erklärung der dann auftretenden Erscheinungen ermöglichen würde, veranlaßte ich Smits¹⁾ zu einer Untersuchung. Er fand ein gutes Beispiel im System Ather + Anthrachinon, welche bezw. die Komponenten A und B bilden.

Durch eine Reihe Bestimmungen der Temperaturen, wobei in Mischungen wachsender Konzentration an Anthrachinon dasselbe als feste Phase verschwand, und zweitens der kritischen Temperaturen derselben, erhielt er folgende t, x -Figur (Fig. 125). Die Bestimmungen wurden zuerst in zugeschmolzenen Röhrchen ausgeführt, die unter fortwährendem Schütteln langsam erhitzt wurden, später genauer in einer erhitzten Caillietet-Rohre wiederholt.

Es stellte sich nun heraus, daß die Lösungskurve EB aus Fig. 124 jetzt in zwei Stücke $EE'P$ und QB zerlegt war.

Es findet also eine zweifache Begegnung dieser Kurve mit der kritischen in P und Q statt CP ist der untere, QD der obere Teil der kritischen Kurve, fortlaufend bis zu der unbe-

Fig 125.



¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 663 (1903), Kon Akad. Wet. Amsterdam, Okt. u. Dezbr. 1903, S. 335 u. 660 (Englisch, S. 171 u. 484), Juni 1904.

kannten und vielleicht — wegen vorher eintretender Zersetzung — auch unerreichbaren kritischen Temperatur von Anthrachinon. Die Punkte P und Q haben folgende Werte:

	p	t	$x = \text{Gew.-Proz. Anthrachinon}$
P . . .	43 Atm	203°	4
Q . . .	64 „	247	29

Die beobachteten Erscheinungen sind nach der Konzentration an Anthrachinon folgendermaßen unterschieden. Unterhalb 4 Proz. durchläuft man mit der gesättigten Lösung einen Teil von EP und erreicht bei einer bestimmten Temperatur auf EP die völlige Auflösung des Anthrachinons. Nachher wird im senkrechten darüber gelegenen Punkte von CP die kritische Temperatur der Mischung erreicht. Bis zu 4 Proz. treten diese Temperaturen, ebenso wie im vorigen Fall, nur an ungesättigten Lösungen auf.

Oberhalb 4 Proz. ist das Verhalten ein wenig verwickelter durch den Umstand, daß ein Teil der Lösungskurve ($E'P$) rückläufig ist; E' liegt sogar bei 12 Proz. Daher bleibt bei Erhitzung die Lösung nur dauernd gesättigt, wenn dieselbe wenigstens 12 Proz. enthält; sonst wird dieselbe zeitweilig ungesättigt. An Lösungen mit 4 Proz. und mehr Anthrachinon langen schließlich in P an. Hier ist die kritische Temperatur der gesättigten Lösung erreicht, deshalb bleibt bei weiterer Erhitzung neben festem Anthrachinon nur noch eine Dampfphase übrig. Oberhalb einer bestimmten Temperatur (abhängig vom Totalvolumen der Mischung) wird auch die feste Phase verschwunden sein. Dieser Teil der Erscheinungen kann jedoch in Fig. 125 nicht abgelesen werden.

Für Mischungen oberhalb 29 Proz. Anthrachinon gilt zuletzt dieselbe Reihenfolge. Nur bleibt hier bis 247° noch stets ein Teil der festen Phase übrig. Bei 247° kann auf der neuen flüssigen Phase Q auftreten, die bei höherer Temperatur stets mehr festes Anthrachinon auflöst, bis dasselbe bei einem bestimmten Punkt von QB verschwunden ist. Für 50 Proz. z. B. ist dies 247°. Steigern wir jetzt die Temperatur noch weiter, so gehen wir vertikal aufwärts durch das Gebiet der ungesättigten Lösung und erreichen bei 345° die kritische Temperatur derselben.

größer die Konzentration an Anthrachinon, je mehr liegen diese beiden Punkte auseinander. Bei Q dagegen fallen sie zusammen. Die Lösung, welche bei 247° entsteht, verschwindet unmittelbar nachher wieder. Der Punkt Q ist also ein kritischer Punkt sehr besonderer Natur.

Hauptunterschied dieses Falles vom vorigen ist also:

1. Daß nur für einen Teil der Konzentrationen kritische Temperaturen ungesättigter Lösungen existieren;
2. daß dieser Teil aus zwei Reihen besteht, die nicht aneinander anschließen (0 bis 4 und 29 bis 100 Proz.);
3. daß diese Reihen getrennt sind durch die Punkte P und Q , welche kritische Temperaturen gesättigter Lösungen darstellen;
4. daß für die Reihe der Konzentrationen zwischen 4 und 100 Proz. keine flüssige Phase neben Dampf zwischen P und Q möglich ist.

Die geschilderten Erscheinungen gelten nur, wenn man das Volum derart wählt, daß der Dampfraum sehr klein ist, daher sein Gehalt an Anthrachinon vernachlässigt werden kann. Zur genauen Kenntnis der Erscheinungen ist jedoch auch die Kurve für die an festem Anthrachinon gesättigten Dämpfe nötig, die also mit dieser Phase und den gesättigten Lösungen EP und QB koexistieren. Smits bestimmte dieselbe durch Versuche in einer Cailletet-Rohre und fand ebenso zwei Kurventeile FP und QRB , welche in P und Q kontinuierlich in die Kurven der gesättigten Lösungen übergehen.

Die zweite derselben hat ebenso wie die erste Lösungskurve einen rucklauffigen Teil QR , der sehr stark ausgesprochen ist ($R=3$ Proz.) wegen der geringen Flüchtigkeit des Anthrachinons. Wählt man für die Komponente B also einen Körper mit größerer Flüchtigkeit in der Nähe seines Schmelzpunktes, so wird sich dieser rucklauffige Teil vermutlich stark einschränken, eventuell fast verschwinden.

Die richtige Deutung der Erscheinungen bei Temperaturänderung, wenn man auch den Dampf in Rechnung zieht, zumal zwischen P und Q , ist in einem t, x -Diagramm unmöglich,

geht dagegen sehr einfach aus einer Betrachtung einer Reihe p, x -Schnitte für aufeinander folgende Temperaturen hervor.

b) Vorkommen dieses Typus. Bevor wir die p, x -Schnitte betrachten, ist jedoch die Frage zu beantworten, wie es mit unserer Kenntnis der Systeme steht, bei denen sich die besprochenen Erscheinungen vorfinden.

Aus den älteren Versuchen (von Hannay und Hogar¹⁾) über die Löslichkeit von Salzen in Alkohol ist bereits abzuleiten, daß die Löslichkeit oberhalb der kritischen Temperatur des Alkohols meistens sehr gering ist, so daß zu erwarten ist, daß speziell die hochschmelzenden Salze mit Alkohol zum besprochenen Typus gehören werden. So fanden sie¹⁾ für die kritische Temperatur des Alkohols $234,3^{\circ}$ und der gesättigten Lösung von NaJ $235,1^{\circ}$. Die geringe Erhöhung beweist, wie gering die Löslichkeit ist. Der Punkt P liegt hier also sehr nahe an C . Die Existenz eines zweiten kritischen Punktes Q der gesättigten Lösung war damals unbekannt und seine Lage ist es bis jetzt.

Weiter läßt sich erwarten, daß auch viele Salze mit Wasser zum besprochenen Typus gehören werden. Jedoch ist (vergl. S. 217 u. 226) die Löslichkeit vieler, sogar sehr hochschmelzender Salze bei der kritischen Temperatur des Wassers (370°) bereits so groß, daß es wenig wahrscheinlich ist, daß ihre Löslichkeitskurve die kritische Kurve jemals durchschneiden wird. Dies gilt sogar für Stoffe wie $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CdBr_2 , NaJ , KJ , KBr , NaCl , KCl und sogar NaCl , deren Schmelzpunkte zwischen 510 und 770° liegen, und deren Lösungskurven nach Etard dennoch wahrscheinlich kontinuierlich bis zu ihrem Schmelzpunkt fortlaufen, sie gehören dann zum vorigen Fall.

Dagegen ist wahrscheinlich, daß wegen der geringen Löslichkeit von Na_2SO_4 und anderen anhydri-schen Sulfaten zwertiger Metalle ihre Löslichkeitskurven den kritischen Kurven begegnen. Dasselbe wird wohl bei den Silikaten der Fall sein. Bis jetzt wurde dies jedoch für kein einziges Salz festgestellt, noch weniger die Existenz des zweiten Punktes Q bewiesen, und

¹⁾ Proc Roy Soc 30, 455 (1880)

hier vielleicht sehr hoch und bei sehr großem Druck liegt. Bei Lösungen in Äther hat Smits den Typus gefunden bei Alizarin (Smpt. 290°) und KJ; bei vielen Salzen wurde die Beobachtung durch stattfindende Zersetzung unmöglich.

Weiter liefs ich Herrn Buchner mehrere qualitative Versuche mit flüssiger CO_2 als Lösungsmittel ausführen. Dieses erwies sich sehr ausgezeichnet für Beispiele dieses Typus. Salze wie CaCO_3 ¹⁾, Na_2CO_3 , KJ, KBr, HgJ_2 , organische Stoffe wie Naphthalin, Phenanthren, Harnstoff, Tetramethylammonjodid, Benzamid losten sich alle so wenig in CO_2 , daß die kritische Temperatur der gesättigten Lösung nur sehr wenig oberhalb 32° sich erhob. Die Lage des zweiten Punktes Q wurde noch nicht festgestellt.

Mit NH_3 als Lösungsmittel ist aus Centnerszwers Versuchen abzuleiten, daß Anthrachinon zum Typus gehört, denn er ²⁾ bemerkt beiläufig, daß bei 2,3 Proz. die Lösung gesättigt ist bei einer kritischen Temperatur, die nur 3,6° höher liegt als diejenige des NH_3 .

Mit SO_2 als Lösungsmittel ist durch Versuche von Walden und Centnerszwer ³⁾ gefunden, daß manche Salze, z. B. KJ, NaJ, RbJ, sich bei der kritischen Temperatur nur sehr wenig lösen. Dieselben konnten also zum Typus Äther-Anthrachinon gehören. Es hat jedoch die spätere Untersuchung von Centnerszwer ⁴⁾ gezeigt, daß dies beim System SO_2 —KJ mit einer Entmischung der Lösung in zwei Schichten zusammengeht. Solche Beispiele gehören nicht hierher, sondern zu der Besprechung der kritischen Erscheinungen zweier flüssigen Phasen (drittes Heft)

Nur muß bemerkt werden, daß letztere Erscheinung auch bei vielen der soeben angeführten Systeme vielleicht auftreten konnte, wobei die Existenz des zweiten kritischen Punktes Q noch nicht festgestellt ist, um so mehr, als die Schichtenbildung von Lösungen in der kritischen Gegend bereits von Hannay und

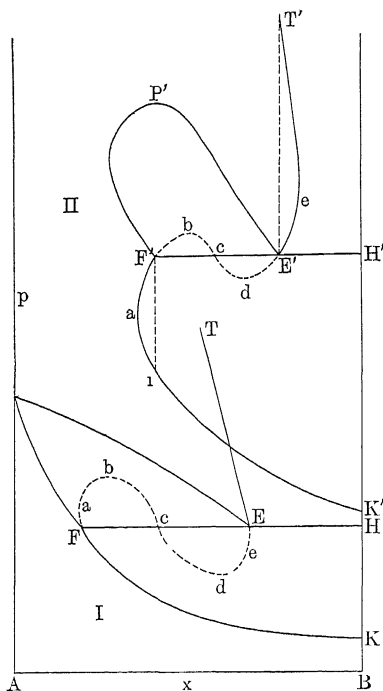
¹⁾ Die Gegenwart von Wasser kann die Löslichkeit sehr vergrößern. Dolter (l. c. S. 357) konstatierte sogar bedeutende Löslichkeit von wasserhaltigen Silikaten in (CO_2 — ²⁾) Zetschr. f. phys. Chem. 46, 464 (1903) —

³⁾ Ibid. 39, 552 (1902) — ⁴⁾ Ibid. 42, 151 (1903)

Hogarth bei Alkohol + CaCl_2 beobachtet ist. Auch bei Äther und CO_2 als Lösungsmittel kommt die Erscheinung vor.

c) p, x -Diagramm. Nachdem wir jetzt über die Erscheinungen orientiert sind, wenn die Lösungskurve der Komponente B die kritische Kurve der Lösungen in zwei Punkten F und Q trifft, betrachten wir genauer diese Begegnung und den Zusammenhang der Gleichgewichte jenseits dieser Punkte mit

Fig. 126.



denjenigen zwischen diesen Punkten an der Hand einer Reihe p, x -Schnitte. Nachdem ich dieses in einer Note¹⁾, der ersten Publikation von Smits hinzugefügt, bereits allgemein angedeutet hatte, wurde van der Waals²⁾ dadurch veranlaßt, genauer die Gestalt der Kurven für Lösung und Dampf neben der festen Komponente B aus seiner Theorie der binären Gemische abzuleiten. Smits hat, hieran anknüpfend, die Reihe der p, x -Schnitte zusammengestellt. Bei der Ableitung der p, x Kurven für Lösung und Dampf neben festem B in § 3 wurden beide als zwei gesonderte Kurven betrachtet und ebenso die Flächen VO_BEP für Lo-

sungen und $K'O_BFL$ für Dämpfe, welche aus der Zusammenfügung derselben in der Raumfigur entstanden (Tafel I). Wenn man aber bei binären Gemischen an der Kontinuität zwischen Flüssigkeit und Dampf festhält, müssen auch die beiden Kurven

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 666 (1903) — ²⁾ Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Okt. 1903, S. 439 (Engl., S. 230) und Nov. 1903, S. 666 (Engl. S. 357)

(bezw. Flächen) auf kontinuierliche — wenn auch vielleicht auf praktisch nicht realisierbare — Weise zusammenhängen.

Van der Waals kam zu dem Resultat, daß dieser Zusammenhang in der Weise stattfindet, wie in Fig. 126, I und II, angegeben ist. Fig. I gilt für eine niedrige Temperatur, wobei F und E Dampf und Lösung darstellen, die mit B gesättigt sind, und wo sowohl der Dampfdruck von festem B , BK , als der Dreiphasendruck BH beide noch klein sind.

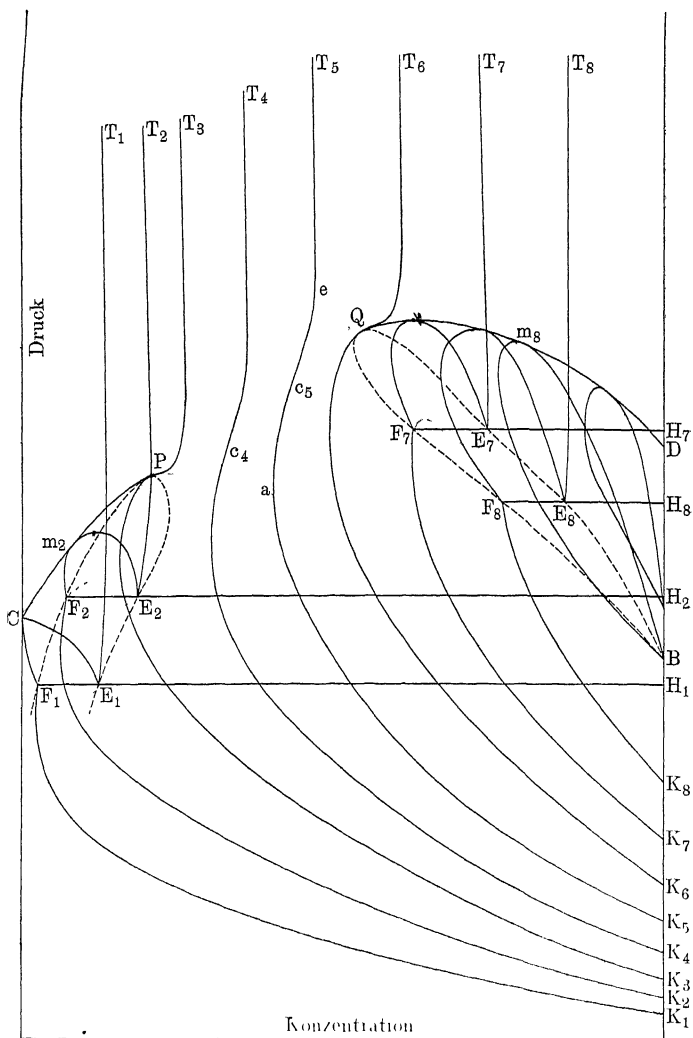
Die Dampfkurve KF und die Lösungskurve ET werden jetzt durch eine theoretische Kurve $FabcdeE$ verbunden, die folgende Merkmale hat: c ist ein Inflexionspunkt, a und e sind zwei Punkte, wo $\frac{dp}{dx} = \infty$ ¹⁾, und b und d solche wo $\frac{dp}{dx} = 0$ ist. In Fig. I liegen alle diese Punkte zwischen F und E .

Bei viel höheren Temperaturen gilt die Fig. II, worin die Punkte F' und E' mehr in die Richtung der B -Achse verschoben sind und der Dreiphasendruck BH' viel größer ist als in Fig. I. Dann kommt die Möglichkeit, daß die Punkte a und e außerhalb der Linie $F'E$ liegen. In der Nahe von und oberhalb der kritischen Temperatur von A ist bei schwer löslichen Stoffen B die Lage II sicher zu erwarten. In Fig. 127 (a. f. S.) sind jetzt in einem p, x -Diagramm die p, x -Figuren für acht aufeinander folgende Temperaturen vereinigt. Die erste gilt für die kritische Temperatur von A , die zweite für eine etwas höhere; derselben ist die Gestalt II aus Fig. 126 gegeben. Bei noch höherer Temperatur nähern sich die Punkte F und E einander stets mehr und schrankt sich die Schlinge $F'_2 m_2 E_2$ für die ungesättigten Dämpfe und Lösungen stets mehr ein, bis F und E im Punkte P zusammenfallen²⁾

¹⁾ Ist B eine Komponente, die in fester Form eine geringere Dichte hat als in flüssiger, so fällt der Punkt e weg, weil die Kurve ET rechtsläufig wird. Dies wurde vorkommen in Systemen, worin Eis die Komponente B ist. Für die Dampf- und Lösungskurve der festen Komponente A sind beide Punkte a und e abwesend, wenn dieselbe in fester Form die größere Dichte hat, e allein anwesend, wenn die feste Form die geringere Dichte hat — ²⁾ Die Konzentration des kritischen Punktes ist bei t_1 zur linken Seite von F'_1 gelegen, muß aber irgendwo zwischen t_1 und t_2 mit derjenigen von F zusammenfallen, weil sie bei t_2 mit F'_2 und E_2 identisch wird. Die umhüllende Kurve ($m_2 P$) ist deshalb nicht die kritische Kurve, sondern die M -Kurve (Punkte der Maximumdrucke der zweiblätterigen Fläche)

und zu gleicher Zeit die Schlinge verschwindet, d. h. gesättigt Lösung und Dampf als kritische Phase identisch werden. Be

Fig. 127.



dieser Temperatur vereinigen sich nun auch die Kurve K_1P mit festem B koexistierenden Dampfe und die Kurve PT_1 der damit koexistierenden Lösungen zu einer einzigen Kurve

Van der Waals zeigte, daß solches Zusammenfallen derart geschieht, daß bei dieser Temperatur vom theoretischen Teil $F_1 b c d E_1$ (Fig. 126) der Kurve nur ein Inflexionspunkt P mit horizontaler Tangente übrig bleibt.

Bei noch höherer Temperatur gelten die p, x -Kurven $K_4 T_4$ und $K_5 T_5$. Der Inflexionspunkt (c_4 und c_5) besteht noch, wiewohl die Tangente nicht mehr horizontal ist. Auf diese Weise erhellt, wie bei Erhöhung der Temperatur oberhalb derjenigen des kritischen Punktes P das dreiphasige Gleichgewicht BLG stets in ein zweiphasiges übergeht.

Für die niedrigeren Temperaturen konnte man die Kurven wie FK mit vollem Recht Dampfkurven, diejenigen wie ET Lösungskurven nennen. Sobald diese beiden aber kontinuierlich ineinander übergehen, hat diese Unterscheidung keinen Sinn mehr und van der Waals hat daher die homogene Mischung, die hier neben festem B besteht, fluide Phase genannt.

Weil die Kurve der fluiden Phase sich bei weiterer Temperaturerhöhung zur B -Achse bewegt, werden Punkte, die zuerst rechts von der fluiden Kurve liegen und also Komplexe aus dieser Phase mit festem B darstellen, bei höherer Temperatur zur linken Seite einer fluiden Kurve geraten und dann nur eine homogene fluide Phase bilden.

Ist jedoch die Konzentration größer als im Punkte Q , so entsteht oberhalb der dazugehörigen Temperatur wieder die Möglichkeit der Bildung von Lösung neben Dampf, wie durch die p, x -Figuren 6 bis 8 angegeben wird.

Alle diese Dinge lassen sich noch viel besser in einer Raumfigur übersehen, worin die gesamten p, x -Figuren auf einer Temperaturachse hintereinander gestellt werden und demnach eine Reihe Schnitte dieser Raumfigur darstellen.

Die gestrichelten Linien $F_1 F_2 P E_2 E_1$ und $B F_3 F_7 Q E_7 E_8$ der Fig. 127 sind die Projektionen auf der p, x -Ebene von den Dampf- und Flüssigkeitskurven in der Raumfigur, die kontinuierlich ineinander übergehen in P und Q .

Die schematische Fig 127 ist für den Fall gezeichnet, daß die Flüchtigkeit der Komponente B nahe bei ihrem Schmelzpunkt

erheblich genug war, daß die Punkte F und E für gesättigten Dampf und gesättigte Lösung nicht stark voneinander abwichen. Im Beispiel Äther-Anthrachinon — bis jetzt das einzig untersuchte — ist diese Bedingung nicht erfüllt. Daher bekommt die zweite Schlinge hier einen sehr großen Umfang, besonders dadurch, daß die Kurve der gesättigten Dämpfe von Q aus zuerst sehr weit nach links läuft, bevor sie umkehrt (übereinstimmend mit der Dampfkurve QRB in der t, x -Projektion, Fig. 125). In Übereinstimmung hiermit fand Smits auch den fast horizontalen Teil der Kurve $K_6 T_6$ für die fluide Phase, die durch Q geht, sehr stark entwickelt. Dasselbe gilt auch für die zwischen P und Q liegenden Kurven.

Aus der großen Ausdehnung der Schlinge $BE_8 E_7 QF_7 F_8$ nach links folgt zweitens, daß in diesem Fall in den Gemischen, deren Gehalt an Anthrachinon zwischen demjenigen der Punkte P und Q liegt, bei irgend einer Temperatur oberhalb T_Q aufs neue aus der fluiden Phase ein Gebilde aus Lösung und Dampf entsteht, was für alle diese Gemische bei der Lage wie in Fig. 127 nicht möglich wäre.

Zuletzt sei bemerkt, daß in der Raumfigur am besten zum Ausdruck gelangt, wie die Fläche für die fluide Phase, welche mit festem B zwischen P und Q koexistiert, in ihrem oberen Teil mit den zwei Teilen der Flüssigkeitsfläche und in ihrem unteren Teil mit den zwei Teilen der Dampffläche jenseits dieser Punkte kontinuierlich zusammenhängt.

d) Andere Schnitte und Projektionen der Raumfigur. Neben den p, x -Schnitten konnte man auch eine Reihe t, x - oder p, t -Schnitte der neuen Raumfigur ableiten und eventuell in einem einzigen Diagramm zusammenstellen. Wir werden hier jetzt nicht auf die vielen Besonderheiten, wodurch sich diese von den früher gegebenen unterscheiden, eingehen. Van der Waals hat bereits gezeigt¹⁾, daß die genaue Darstellung der p, t -Schnitte für die beiden Konzentrationen, wo die p, t, x -Fläche für die Gleichgewichte einer fluiden mit einer festen Phase die p, t, x -

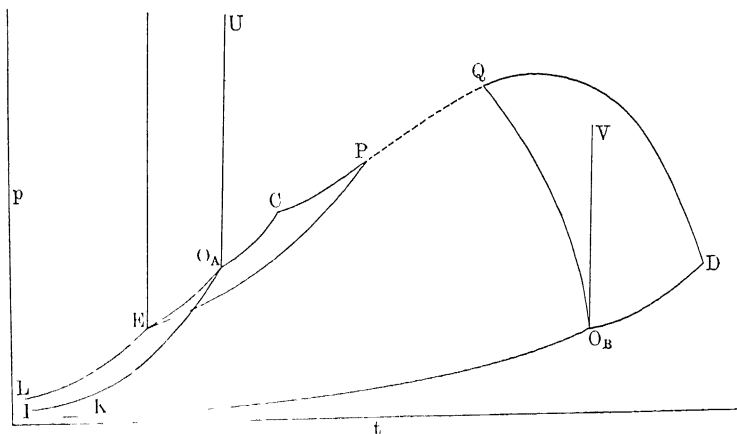
¹⁾ Kon Akad Wet Amsterdam, Nov 1903

Doppelfläche der Gleichgewichte zwischen Lösung und Dampf trifft, sehr verwickelt ist. Nur sei hervorgehoben, daß als eine notwendige Folge der Gestalt der $(p, x)_t$ -Kurven (Fig. 126), auch die $(p, t)_x$ -Kurven für Lösung und Dampf neben festem B , im Gebiete jenseits der beiden kritischen Punkte P und Q auf ähnliche Weise wie die p, x -Kurven durch eine theoretische Schlinge kontinuierlich verbunden sind, und daß den $(p, t)_x$ -Kurven zwischen diesen Punkten auch ähnliche Gestalt wie den $(p, x)_t$ -Kurven in Fig. 127 zukommt.

Ähnliche Bemerkungen gelten auch für die t, x -Schnitte¹⁾.

Es sei zuletzt noch eine p, t -Projektion (Fig. 128) der ganzen Raumfigur gegeben, wodurch am besten hervortritt, wie sie sich von derjenigen unterscheidet, die für den Fall gilt, daß fluide Phasen wohl neben festem B in der kritischen Gegend bestehen, aber die gesättigten Lösungen niemals als kritische Phase auftreten (Fig. 121, S. 372).

Fig. 128.



Die Dreiphasenkurve für festes B besteht hier aus den zwei gesonderten Teilen EP und QO_B , das Gebiet der ungesättigten

¹⁾ Daher muß man sich auch in den t, x -Schnitten der einfachen Raumfigur (Fig. 111 bis 116, S. 333) alle Kurven für koexistierende Lösung und Dampf entweder neben festem A oder neben festem B , durch eine kontinuierliche Schlinge verbunden denken, so z. B. in Fig. 114 VE_1 mit E_1F' und F_1F' mit F_1P .

Lösungen und Dämpfe ist dadurch auch in zwei Teile CO_AEP und QO_BD zerlegt.

Die Punkte P und Q sind kritische Endpunkte für die Dreiphasenkurve und weil nach den bisherigen Erfahrungen eine Überschreitung eines kritischen Punktes niemals stattfindet, ist die Möglichkeit einer Fortsetzung der Kurventeile im Gebiete zwischen P und Q ausgeschlossen.

Anders steht es dagegen mit der kritischen Kurve. Die Realisierung des Mittelstückes PQ derselben war bei den vorhergegebenen Betrachtungen nur darum ausgeschlossen, weil wir dabei immer von niedrigeren zu höheren Temperaturen oder Drucken übergangen, also mit einem System arbeiteten, worin von Anfang an die feste Phase B anwesend war. Wenn man aber umgekehrt experimentiert, braucht die Komponente B nicht im Augenblicke, wo dieselbe als feste Phase stabil wird, aufzutreten. Und wenn dieselbe ausbleibt, wird die fluide Phase bei Abkühlung sich auch zwischen P und Q in Lösung und Dampf trennen, sobald sie einen Punkt der kritischen Kurve zwischen P und Q passiert. Die beiden Phasen sind dann aber an festem B übersättigt. Es gelang Smits dies in der Nähe von P zu bestätigen bei Versuchen mit Röhrchen, welche rasch gekühlt werden konnten. Die kritische Erscheinung trat zuerst beim Abkühlen ein; als darauf die feste Phase plötzlich auftrat, verschwand die Lösung, bei weiterer Abkühlung kehrte dieselbe zurück, jetzt gesättigt.

Es stellt sich zuletzt noch die Frage, welche stabilen Teile der Dreiphasenkurve und der kritischen Kurve übrig bleiben. Im Beispiel Äther-Anthrachinon hat Smits bereits konstatiert, daß bei steigender Temperatur der Teil EP stets steigt und QO_B stets sinkt. Das Maximum der Kurve ist hier also ausgefallen. In der kritischen Kurve wird es dagegen im Teile QD vorkommen. Bei anderen binären Systemen konnte dies natürlich auch anders sein, abhängig vom größeren oder geringeren Umfange der Lucke PQ .

e) Retrograde Erscheinungen. Es sind oben (S. 348, 353 u. 367) bereits retrograde Erscheinungen besprochen, welche bei konstanter Temperatur, konstantem Druck oder Volum in den Phasenkomplexen mit festem B auftreten können. Dieselben

galten sowohl bei der gewöhnlichen Form der Raumfigur als für den Fall, daß die an B gesättigten Lösungen sich oberhalb der kritischen Temperatur von A ausdehnten.

Es können jedoch noch andere retrograde Erscheinungen vorkommen, indem die feste Phase unter Umständen analog denen, wobei sie sonst aus Dampf oder Lösung entsteht, jetzt verschwindet; wir wollen dieselben daher retrograde Erstarrung nennen. Sie folgern sich aus der besonderen Gestalt, welche die p, x -Kurven für die Koexistenz von einer oder zwei fluiden Phasen neben festem B in der kritischen Gegend aufweisen können.

Betrachten wir zuerst Fig. 126, II. Zwischen den Konzentrationen, welche dem Punkte a und der Vertikallinie $F_1 i$ entsprechen, ist unterhalb ai nur Dampf anwesend, im Gebiete $F_1 ai$ Dampf neben festem B , oberhalb aF_1 wieder allein Dampf. Wir haben also die Reihenfolge der Zustände

$$G, B + G, G$$

und es verschwindet bei Drucksteigerung wieder all ählich die feste Phase, die zuerst entstanden war. Smits hat diese Erscheinung bei der Fortsetzung seiner Versuche an Ather-Anthrachinon bei Temperaturen wenig oberhalb des Punktes Q , z. B. bei 250° , sehr deutlich konstatieren können und damit einen Beweis für die von van der Waals abgeleitete Gestalt der Dampfkurve gebracht. Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt diese Erscheinung wieder in den Hintergrund, und dagegen die retrograde Kondensation, wegen der stärkeren Entwicklung der Ausbuchtung in der Dampfkurve $F_1 P_1$, in den Vordergrund. Bei 270° betrug z. B. der Druck in F_1 28 Atm. und im senkrecht darüber gelegenen Punkte der Kurve 76 Atm.

Ebenso konnte, wenn die Ausbiegung bei e auf der Lösungskurve $E_1 c T'$ ausgesprochen genug ist, zwischen den Konzentrationen von c und E' die Reihenfolge

$$B + L, L, B + L,$$

auftreten. Dieselbe ist noch nicht konstatiert. Beim System Ather-Anthrachinon war bei Temperaturen niedriger als T_P die Kurve $E T'$ ganz rechtsläufig (das Anthrachinon soll demnach unter Volumverkleinerung in Lösung gehen). Umgekehrt war bei Temperaturen oberhalb T_Q die ganze Kurve $E T$ linksläufig.

Zwischen den beiden kritischen Temperaturen gesättigter Lösungen (siehe die Kurve für die Temperatur t_5 in Fig. 127) würden beide Erscheinungen zusammenfließen und für Konzentrationen zwischen a und e die Reihenfolge folgender Zustände auftreten, worin F die fluide Phase darstellt:

$$F, B + F, F, B + F.$$

Smits hat bis jetzt nur die Bildung und das Verschwinden der festen Phase B bei Kompression beobachten können, weil auch hier noch der Teil eT rechtsläufig war.

Ähnliche retrograde Erscheinungen müssen natürlich auch bei Temperaturänderung unter konstantem Druck beobachtbar sein.

f) Umwandlungen bei konstantem Volum. Es wäre schließlicb erwünscht, auch noch diese Umwandlungen zu betrachten, weil dieselben erlauben, die Reihe der Erscheinungen beim Erhitzen eines Gemisches bestimmter Konzentration in zugeschmolzener Rohre zu verfolgen. Smits¹⁾ hat auch bereits dafür ein v, x -Diagramm entworfen. Es zeigt sich aber, daß viele Besonderheiten nur bei genauer Kenntnis der Volumverhältnisse abgeleitet werden können und dazu fehlen jetzt noch genügende Daten.

Daher wollen wir uns auf die qualitativen Änderungen beschränken, die in dem v, x -Diagramm Fig. 119 (welches S. 362 und 373 beschrieben wurde) anzubringen sind, damit dasselbe dem jetzigen Fall entspreche.

Hauptsache ist dabei natürlich, daß sowohl die v, x -Kurve fb für die Dämpfe, wie die Kurve ea für die Lösungen neben festem B beide in der Mitte unterbrochen sind, daß jedoch ihre Teile sich gegenseitig (Fig. 129) zur linken Seite in einem Punkte P und zur rechten Seite in einem Punkte Q kontinuierlich vereinigen, welche Volum und Konzentration der beiden kritischen fluiden Phasen darstellen, die mit festem B koexistieren.

In zweiter Linie folgt aus der Kontinuität der Dampf- und Lösungskurve, die mit festem B koexistieren, daß auch die v, x -Kurven wie hf und el durch eine theoretische Schlinge verbunden werden können. Wie Smits aus den Formeln von van

¹⁾ Kon Akad Wet Amsterdam, Dec 1903 und Archiv Neerl (2) 9, 251 (1904)

der Waals ableiten konnte, hat diese Kurve zwei vertikale Tangenten in Punkten, welche mit den Punkten a und e der p, x -Kurven in Fig. 126, II übereinstimmen. Eventuell können diese Punkte auch hier bereits in den realisierbaren Teilen kf und el der Kurven auftreten.

Zwischen P und Q wird die Kontinuirlichkeit der Kurventeile kf und el vollständig, wie in der Kurve k_2l_2 .

Bei steigender Temperatur schränkt sich jetzt das Dreiphasendreieck $f e h$ successive bis zu einer Linie $P h$ ein. Für alle hierauf befindlichen

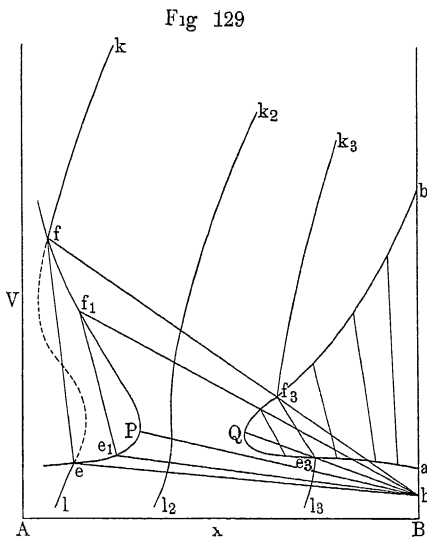
Fig. 129

v, x -Werte wird der kritische Punkt P neben festem B erreicht. Für v, x -Werte auf einer hohen (niedrigen) gelegenen Geraden, wie $f_1 h$ ($e_1 h$), verschwindet die Lösung (der Dampf) bereits bei einer niedrigeren Temperatur.

Für alle v, x -Werte zwischen P und Q verschwindet die feste Phase bei derjenigen Temperatur, wo der Punkt zur linken Seite der datur geltenden Kurve $k_2 l_2$ der fluiden Phase zu liegen kommt.

Oberhalb der Temperatur des Punktes Q kommt das Dreiphasendreieck zurück. Für alle v, x -Werte auf der Linie Qh kommen die beiden fluiden Phasen neben festem B beim kritischen Punkte Q zurück. Für alle v, x -Werte auf einer hoher (niedriger) gelegenen Geraden, wie $f_3 h$ ($e_3 h$), kommt die Bildung zweier fluiden Phasen erst bei einer höheren Temperatur zurück.

Nur wenn der Punkt Q^1) auf der Linie $P'h$ sich befindet, was



¹⁾ Nach Smits liegt bei Ather-Anthrachinon die Linie Qh niedriger wie Ph

im allgemeinen nicht der Fall sein wird, bestände die Möglichkeit, daß für die v , x -Werte auf Qh sowohl der erste als der zweite kritische Punkt erreichbar wäre.

V. Gleichgewichte einer festen Komponente mit Lösung bei höheren Drucken.

Nachdem in den Abschnitten I bis III dieses Paragraphen die t , x -Schnitte der Raumfigur bei niedrigen Drucken und in IV die Gleichgewichte mit festen Phasen in der kritischen Gegend zur Besprechung gekommen sind, bleiben jetzt noch die Gleichgewichte der einzelnen und der beiden festen Komponenten mit Lösung bei höheren Drucken zur Besprechung übrig. In diesem Abschnitt besprechen wir die allgemeine Gestalt der Flächen für die mit festem A oder festem B koexistierenden Lösungen. Erstere wird nach Tafel I durch $PEO_A U$, letztere durch $PEO_B V$ dargestellt.

1. Die unterschiedenen Schnitte der Lösungsflächen.

a) Die t , x -Kurven. Man kann die Gestalt einer Lösungsfläche wieder durch eine Reihe Schnitte parallel zu einer der Achsen der Raumfigur darstellen. Als solche waren in erster Linie die t , x -Kurven zu nehmen, und man könnte eine Reihe Lösungskurven bei steigenden Drucken studieren und aus diesen t , x -Schnitten die Flächen zusammensetzen.

Eine solche Untersuchung wäre am besten auszuführen, indem man in eine Caillietetsche Rohre Lösungen verschiedener Konzentration brachte und bei einer Reihe von steigenden Drucken die Temperatur bestimmte, wobei die letzte Spur der einen oder anderen festen Komponente verschwindet. Die größte Schwierigkeit besteht dann wohl darin, die Temperatur, wobei die letzten krystallisierten Teilchen verschwinden, genau zu bestimmen. Große Genauigkeit wäre hierbei wohl nur durch Anbringen eines elektromagnetisch-bewegten Ruhrstabchens in der Rohre zu erlangen.

Es liegen bis jetzt nur einige wenige Versuche von Hulett¹⁾ vor, der die Schmelztemperaturen von Toluidin, Benzol und

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 619 (1899). Seine Beobachtungen an fließenden Krystallen besprechen wir später, weil sie zur Kategorie der Mischkrystalle gehören.

Kampher bei geringer Beimischung anderer Stoffe bis zu Drucken von 300 Atm. auf diese Weise bestimmte, weniger mit obigem Zweck, als zur Berechnung der Schmelzwärme der genannten Stoffe bei höheren Drucken ¹⁾. So fand er für die Schmelzpunkte des Toluidins in Gemischen mit Phenol, wobei die Versuche am weitesten fortgesetzt wurden.

Mol.-Proz. Phenol	Schmelzpunkte	
	1 Atm.	300 Atm.
0	43,73°	51,84°
4,04	41,59	49,47
7,38	39,77	47,40
22,15	29,20	36,05

Konstruiert man die Schmelzkurven, so sieht man, daß sie nahezu parallel laufen; bei 300 Atm. sinkt der Schmelzpunkt ein wenig rascher.

b) Die p , t -Kurven. Bei der beschriebenen Untersuchungsmethode ist es wohl am geeignetsten, für jede Lösung nacheinander bei einer Reihe von Drucken die Temperatur der vollendeten Schmelzung zu bestimmen. Das erste Resultat der Versuche ist dann eigentlich nicht eine Reihe t , x -Kurven bei steigenden Drucken, sondern eine Reihe p , t -Kurven für wechselnde Konzentrationen. Daß aus einer Reihe solcher Kurven, anfangend mit den Schmelzkurven der reinen Komponenten, ihre Lösungsflächen aufgebaut werden können, wurde oben (S. 121) bereits bemerkt.

Dasselbst wurde auch gezeigt, wie die Formel

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dV} \quad (19)$$

auf alle p , t -Kurven anwendbar ist, wenn man nur für Q und dV die Energie- und Volumänderung beim Übergang einer unendlich kleinen Menge der festen Komponente in die betrachtete Lösung nimmt. Die Werte für Q sind aber bei höheren Drucken sehr schwierig zu bestimmen und viel besser aus (19) abzuleiten,

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 90

so kommt:

$$\frac{dlx}{dp} = - \frac{dV}{RT} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (21)$$

Diese einfache Formel für die Änderung der Löslichkeit mit dem Druck wurde zuerst von van Laar¹⁾ mit Hilfe der Theorie des thermodynamischen Potentials abgeleitet. Sie gilt jedoch, ebenso wie die eingeführte Formel der Löslichkeitskurve, nur für solche Lösungen, worin die Komponenten ihren Molekularzustand bei allen Konzentrationen beibehalten.

Eine allgemeinere Formel wurde bereits von Guldberg im Jahre 1870²⁾ gegeben, doch blieb sie unbekannt; van Laar³⁾ leitete später auf unabhängige Weise eine solche ab. Beide sind jedoch nur für verdünnte Lösungen in einfacher Gestalt zu bringen. Guldberg kommt dann zu einer Formel, die geschrieben werden kann:

$$\frac{dlx}{dp} = - \frac{dV}{iRT} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (22)$$

worin i der spätere Koeffizient von van 't Hoff, der von Guldberg dem Wullnerschen Gesetz der Dampfspannungserniedrigung entnommen wurde.

Van Laar kam durch Einführung des Dissociationsfaktors α für verdünnte Lösungen von Elektrolyten zur Formel

$$\frac{dlx}{dp} = - \frac{dV}{RT} \cdot \frac{2-\alpha}{2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (23)$$

Bevor wir sehen, welches Material zur Prüfung der gegebenen Formeln vorliegt, wollen wir die allgemeinen Resultate übersehen, die für die Gestalt der p, x -Kurven aus der Betrachtung der Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe abzuleiten sind.

- 2 Die Gestalt der p, x -Kurven in ihrer Beziehung zu den Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe

a) Ideale Lösungen. Bei denselben sind die einfachsten Verhältnisse zu erwarten, weil nicht nur die Energie-, sondern

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chem. 15, 466 (1894) und 18, 376 (1895) —

²⁾ Ostwalds Klassiker Nr. 139 Herausgegeben von Abegg, S. 62 —

³⁾ Da er in derselben Abhandlung auch die streng gültige Formel für die Schmelzkurve gab (s. S. 309), ist aus beiden die strenge Gültigkeit der Formel (20) von Braun auch abzuleiten. Stackelberg hob dies hervor Zeitschrift f. phys. Chem. 20, 340 (1896)

auch die Volumänderung bei der Mischung beider Komponenten im flüssigen Zustande gleich Null ist.

Rechnet man nun weiter mit dem Umstande, daß fast alle festen Körper beim Schmelzen sich ausdehnen, so würde bei der Schmelztemperatur die Volumänderung bei der Auflösung in einer beliebigen Quantität der flüssigen zweiten Komponente pro Molekül des festen Stoffes seiner molekularen Schmelzausdehnung gleich sein. Bei niedrigeren Temperaturen wurde diese Ausdehnung ebenso für alle Konzentrationsverhältnisse gleich sein, aber der Betrag würde sich mit sinkender Temperatur stetig verkleinern wegen der Abnahme der Volumdifferenz fest-flüssig, da der Ausdehnungskoeffizient im flüssigen Zustande immer größer ist als im festen.

Wenn dV also für alle Punkte einer Schmelzkurve positiv ist, so werden nach Formel (21) alle p, x -Kurven wie RP (Fig. 130) und damit die ganze Lösungsfläche sich bei höheren Drucken nach geringeren Konzentrationen zu bewegen. Für die andere feste Komponente wurde Ähnliches stattfinden; also würden die beiden Flächen bei höheren Drucken sich nähern, wie im Durchschnitt Fig. 60 (S 118) durch die p, x -Kurven E_2S und E'_2T und auch in der Raumfigur Tafel I angegeben ist. Es bedeutet das, daß die Löslichkeit beider Komponenten sich durch Druckerhöhung verkleinern wurde.

Ob die Neigung der p, x -Kurven bei niedrigeren Temperaturen geringer wäre als bei höheren, wurde davon abhängig sein, ob die Werte von dV starker abnehmen als diejenigen von T .

Im vorigen wurden stets nur die Anfangsteile der p, x -Kurven betrachtet, wenn der Druck sich oberhalb desjenigen der Dreiphasengleichgewichte ALG oder BLG nur wenig erhebt. Geht man auf einer p, x -Kurve zu starken Drucken über, so ändert sich der Wert für dV dadurch merklich, daß die Kompressibilität im flüssigen Zustande größer ist als im festen, daher wird die Volumänderung und damit $\frac{dV}{dp}$ bei steigendem Druck kleiner¹⁾

¹⁾ Siehe erstes Heft, S 89

wenn man $\frac{dp}{dt}$ und dV experimentell bestimmt, als umgekehrt.

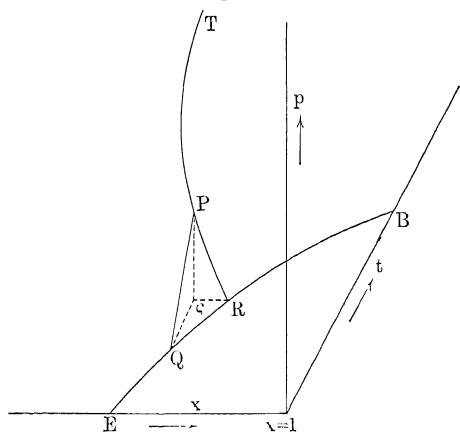
Damit ist aber vorläufig eine allgemeine Prognose über den wahrscheinlichen Verlauf der p , t -Kurven ausgeschlossen.

Hulett bestimmte zwischen 1 und 300 Atm. folgende Werte für $\frac{dt}{dp}$ pro Atmosphäre:

Toluidin		Benzol		Kampher	
Mol.-Proz. Phenol	$\frac{dt}{dp}$	Mol.-Proz. Benzophenon	$\frac{dt}{dp}$	Mol.-Proz. Naphtalin	$\frac{dt}{dp}$
0	0,0270	0	0,0287	0	0,1290
4,04	0,0262	2,00	0,0280	2,32	0,1208
7,38	0,0254	4,20	0,0270		
22,15	0,0228				

In allen diesen Beispielen sieht man die p , t -Kurven mit steigender Konzentration der Beimischung steiler laufen. Daher

Fig. 130.



laufen sie bei höheren Drucken auseinander und hieraus folgt wieder (S. 395), daß die Gefrierpunktsdepression bei größeren Drucken etwas stärker ist.

c) Die p , x -Kurven.

Die allgemeine Gestalt der Lösungsflächen ist jedoch am leichtesten zu übersehen durch Betrachtung der p , x -Kurven, aus welchen wir oben

auch faktisch die Flächen aufgebaut haben. Es wurde daselbst (S. 119) bereits bemerkt, wie nach dem Gesetz von le Chatelier die Löslichkeit der festen Phase (durch r dargestellt) mit wachsendem Druck zu- oder abnehmen wird, je nachdem die Volumänderung beim Übergang einer unendlich kleinen Menge

derselben in der gesättigten Lösung mit Volumverkleinerung oder -vergrößerung zusammengeht. Daher

$$\frac{dx}{dp} = \pm, \text{ je nachdem } dV \mp.$$

Um eine quantitative Beziehung auf einfache Weise abzuleiten, betrachten wir in Fig. 130 ein Element PQR der Lösungsfläche der Komponente B , begrenzt durch ein Element QR einer t , x -Kurve bei konstantem Druck, ein Element PQ einer p , t -Kurve für konstante Konzentration und ein Element PR einer p , x -Kurve für konstante Temperatur. Wenn wir jetzt die p , t , x -Werte in den durch Pfeile angedeuteten Richtungen wachsen lassen, so ist

$$\frac{dx}{dt} = \frac{SR}{SQ}, \quad \frac{dt}{dp} = \frac{SQ}{SP} \quad \text{und} \quad \frac{dx}{dp} = -\frac{SR}{SP}.$$

Das Minuszeichen steht hier, weil in der betrachteten Figur die Konzentration x mit wachsendem Druck von R bis S abnimmt.

Aus den drei Beziehungen folgt

$$\frac{dx}{dp} : \frac{dx}{dt} = -\frac{dt}{dp}$$

oder mit Gebrauch der Gleichung (19):

$$\frac{dx}{dp} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{TdV}{Q} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (20)$$

Diese Gleichung gilt auch für den Fall, daß die drei Kurven andere Richtungen haben als die in Fig. 130 angegebenen. Sie wurde zuerst allgemein thermodynamisch von Braun abgeleitet¹⁾, und giebt ohne irgend welche einschränkenden Annahmen eine Beziehung zwischen der Löslichkeitsänderung bei Druckzunahme und derjenigen bei Temperaturzunahme.

Schreibt man sie in der Form

$$\frac{dlx}{dp} = -\frac{dlx}{dt} \times \frac{TdV}{Q}$$

und substituiert dann die Gleichung der Löslichkeitskurve (S. 272):

$$\frac{dlx}{dt} = \frac{Q}{RT^2},$$

¹⁾ Wied. Ann. 30, 250 (1887) oder Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 259 (1887)

so kommt:

$$\frac{dlx}{dp} = - \frac{dV}{RT} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (21)$$

Diese einfache Formel für die Änderung der Löslichkeit mit dem Druck wurde zuerst von van Laar¹⁾ mit Hilfe der Theorie des thermodynamischen Potentials abgeleitet. Sie gilt jedoch, ebenso wie die eingeführte Formel der Löslichkeitskurve, nur für solche Lösungen, worin die Komponenten ihren Molekularzustand bei allen Konzentrationen beibehalten.

Eine allgemeinere Formel wurde bereits von Guldberg im Jahre 1870²⁾ gegeben, doch blieb sie unbekannt; van Laar³⁾ leitete später auf unabhängige Weise eine solche ab. Beide sind jedoch nur für verdünnte Lösungen in einfacher Gestalt zu bringen. Guldberg kommt dann zu einer Formel, die geschrieben werden kann:

$$\frac{dlx}{dp} = - \frac{dV}{\iota RT} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (22)$$

worin ι der spätere Koeffizient von van 't Hoff, der von Guldberg dem Wullnerschen Gesetz der Dampfspannungserniedrigung entnommen wurde.

Van Laar kam durch Einführung des Dissociationsfaktors α für verdünnte Lösungen von Elektrolyten zur Formel

$$\frac{dlx}{dp} = - \frac{dV}{RT} \cdot \frac{2-\alpha}{2} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (23)$$

Bevor wir sehen, welches Material zur Prüfung der gegebenen Formeln vorliegt, wollen wir die allgemeinen Resultate übersehen, die für die Gestalt der p , x -Kurven aus der Betrachtung der Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe abzuleiten sind.

2 Die Gestalt der p , x -Kurven in ihrer Beziehung zu den Volumänderungen beim Lösen fester Stoffe

a) Ideale Lösungen Bei denselben sind die einfachsten Verhältnisse zu erwarten, weil nicht nur die Energie-, sondern

¹⁾ Zeitschr f phys Chem 15, 466 (1894) und 18, 376 (1895) —

²⁾ Ostwalds Klassiker Nr 139 Herausgegeben von Abegg, S 62. —

³⁾ Da er in derselben Abhandlung auch die streng gültige Formel für die Schmelzkurve gab (s S 309), ist aus beiden die strenge Gültigkeit der Formel (20) von Braun auch abzuleiten Stackelberg hob dies hervor Zeitschr f phys Chem 20, 340 (1896)

auch die Volumänderung bei der Mischung beider Komponenten im flüssigen Zustande gleich Null ist.

Rechnet man nun weiter mit dem Umstande, daß fast alle festen Körper beim Schmelzen sich ausdehnen, so würde bei der Schmelztemperatur die Volumänderung bei der Auflösung in einer beliebigen Quantität der flüssigen zweiten Komponente pro Molekül des festen Stoffes seiner molekularen Schmelzausdehnung gleich sein. Bei niedrigeren Temperaturen würde diese Ausdehnung ebenso für alle Konzentrationsverhältnisse gleich sein, aber der Betrag würde sich mit sinkender Temperatur stetig verkleinern wegen der Abnahme der Volumdifferenz fest-flüssig, da der Ausdehnungskoeffizient im flüssigen Zustande immer größer ist als im festen.

Wenn dV also für alle Punkte einer Schmelzkurve positiv ist, so werden nach Formel (21) alle p, x -Kurven wie RP (Fig. 130) und damit die ganze Lösungsfläche sich bei höheren Drucken nach geringeren Konzentrationen zu bewegen. Für die andere feste Komponente wurde Ähnliches stattfinden; also würden die beiden Flächen bei höheren Drucken sich nähern, wie im Durchschnitt Fig. 60 (S 118) durch die p, x -Kurven E_2S und E'_2T und auch in der Raumfigur Tafel I angegeben ist. Es bedeutet das, daß die Löslichkeit beider Komponenten sich durch Druckerhöhung verkleinern wurde.

Ob die Neigung der p, x -Kurven bei niedrigeren Temperaturen geringer wäre als bei höheren, wurde davon abhängig sein, ob die Werte von dV starker abnehmen als diejenigen von T .

Im vorigen wurden stets nur die Anfangsteile der p, x -Kurven betrachtet, wenn der Druck sich oberhalb desjenigen der Dreiphasengleichgewichte ALG oder BLG nur wenig erhebt. Geht man auf einer p, x -Kurve zu starken Drucken über, so ändert sich der Wert für dV dadurch merklich, daß die Kompressibilität im flüssigen Zustande größer ist als im festen, daher wird die Volumänderung und damit $\frac{dx}{dp}$ bei steigendem Druck kleiner ¹⁾

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 89

Bei einer Differenz der Kompressibilitätskoeffizienten gleich 0,045 wurde ein Stoff mit einer Schmelzausdehnung gleich 0,1 bereits bei 2000 Atm. Druck das Zeichen von dV ändern und damit $\frac{dx}{dp}$ positive Werte bekommen. Die ideale Gestalt der Lösungsflächen wäre also eine solche (Kurve RPT , Fig. 130), die sich bei mittleren Drucken zu geringeren Konzentrationen der gelösten Komponente, bei sehr großen Drucken wieder zu größeren Konzentrationen derselben bewegen würde.

Dadurch wurde eine neue retrograde Erscheinung eintreten können, daß nämlich eine Lösung, die zuerst ungesättigt war, durch Druckerhöhung zur Ausscheidung fester Teilchen veranlaßt wurde, welche bei noch größeren Drucken sich wieder lösten.

b) Volumänderung bei der Bildung nicht-idealer Lösungen. Ideale Lösungen sind aber nur Grenzfälle. Bereits in der Nähe der kritischen Gegend hat ganz sicher dieser Zustand aufgehört. Dadurch entsteht für die Lösungskurve der festen Komponente B nach Fig. 126, II (S. 384) noch die mögliche Komplikation, daß die Kurve sich über eine gewisse Strecke anfänglich in der Richtung der größeren Konzentration bewegt.

Die große Mehrheit sogar derjenigen Flüssigkeiten, die bei der Mischung voraussichtlich ihre normale Molekelgröße beibehalten, zeigt nach früheren ¹⁾ und späteren ²⁾ Untersuchungen eine geringe Volumausdehnung oder Kontraktion

Findet nun bei der flüssigen Mischung Ausdehnung statt, so ist der Betrag der Lösungsausdehnung von der Konzentration abhängig und stets größer als die Schmelzausdehnung. In diesen Fällen bleibt die allgemeine Gestalt der Lösungsflächen jedoch qualitativ dieselbe wie bei idealen Lösungen

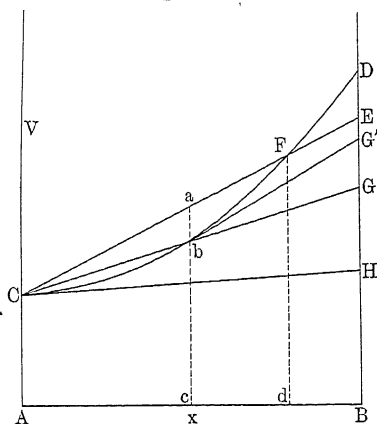
Findet dagegen bei der Mischung im flüssigen Zustande Volumabnahme statt, so werden die Volumänderungen bei der Lösung verwickelter. Dieser Fall scheint sehr allgemein bei Mischungen anomaler Stoffe einzutreten und wohl stets bei den wässrigen Salzlösungen, deren Volumverhältnisse in der Nähe

¹⁾ Z. B. Guthrie, Phil. Mag. [5] 18, 495 (1881) - ²⁾ Linebarger, Amer. Chem. Journ. 18, 429 (1896)

Man gewinnt am leichtesten durch graphische Darstellung einen Einblick. In der Fig. 131 ist das Molekularvolum als Funktion der Molekularkonzentration für eine bestimmte Temperatur dargestellt. Eine zur x -Achse konvexe Kurve CD drückt also die Tatsache aus, daß alle Salzlösungen beim Mischen mit Wasser und miteinander Kontraktion zeigen. Dies folgt aus Untersuchungen von Kremers, Gerlach, Schiff, Favre und Valson, Charpy¹⁾ und anderen. Sogar die Ammoniaksalze, die beim Lösen Ausdehnung zeigen,

Fig. 131

Fig. 131.



In Fig 131 ist weiter BE das Molekularvolum des festen Salzes, die Ausdehnung beim Schmelzen also ED . Verbindet man E mit C , so giebt diese Linie die Summe der Volumina von $(1 - x)$ Wasser $+ x$ festem Salz für alle Mischungsverhältnisse. Für $x = 1$ c Molekeln Salz und $1 - x = cB$ Molekeln

Balkhuis Roozeboom, heterog Gleichgewichte II

Wasser ist also das Molekularvolum gleich *ca.* Das Volum der gebildeten Lösung ist dagegen *cb*, es findet pro Molekel der gebildeten Lösung eine Kontraktion *ab* statt.

Diese Kontraktion nimmt mit steigender Konzentration des Salzes in der gebildeten Lösung zuerst zu, danach wieder ab, wird bei *F* für die Konzentration $x = Ad$ gleich Null, während von dort bis $x = 1$ die Bildung der Lösung mit einer Ausdehnung verknüpft ist, die bis zur Schmelzausdehnung anwächst.

So scheint die Sachlage sehr allgemein bei den Systemen aus Salzen und Wasser zu sein. Weil aber die Löslichkeit der meisten Salze bei gewöhnlicher Temperatur nicht groß ist, so wird allgemein die Sättigungskonzentration vor dem Punkte *F* erreicht. Daher fanden Kremers¹⁾, Schiff²⁾ und andere ältere Autoren, daß die Salze sich in Wasser fast ausnahmslos sogar bis zur Sättigungskonzentration unter Kontraktion lösen. Nur Salmiak, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und Weinsäure machten eine Ausnahme, indem sie Volumzunahme zeigten.

Erst viel später kam Lecoq de Boisbaudran³⁾ zur Einsicht, daß bei größerer Konzentration die Lösung immer mit Ausdehnung verknüpft ist. Er folgerte dies ganz richtig aus der Tatsache, daß mehr oder weniger stark übersättigte Lösungen von NH_4NO_3 , $AgNO_3$, $Na_2S \cdot 9H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und Ammoniakalaun beim Auskrystallisieren Volumabnahme zeigten⁴⁾ und bewies dies näher aus den spezifischen Gewichten von geschmolzenem $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ und seinen Mischungen mit Wasser. Zu gleicher Zeit schloß er, daß die Salze, die sich unter Ausdehnung lösen, vielleicht bei der Bildung verdünnter Lösungen Kontraktion aufweisen können, und bestätigte dies beim NH_4Cl bei 0°. Daher bestande nach ihm nur ein gradueller Unterschied in den Volumverhältnissen beim Lösen der Salze.

Schiff wurde hierdurch veranlaßt, auf seine früheren Ver-

¹⁾ Pogg Ann 95, 110 (1855). — ²⁾ Lieb Ann 109, 325 (1859), 113, 183 u 349 (1860) — ³⁾ Compt rend 120, 540 und 121, 100 (1895) —

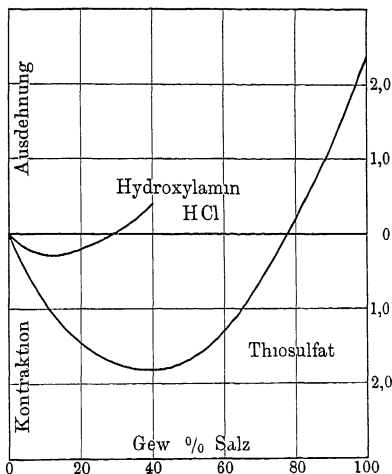
⁴⁾ Schiff hatte (Lieb Ann 111, 75) dies auch bei Bittersalz und Soda beobachtet, aber die Ursache in besonderen Zuständen der übersättigten Lösungen gesucht

suche zurückzukommen und dieselben auf andere Salze auszu-
dehnen¹⁾. Er bestätigte jetzt den Befund von Lecoq de Bois-
baudran am $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und fand im Hydroxylaminchlorhydrat
ein noch schöneres Beispiel, da hier die Volumabnahme in Volum-
zunahme bei einer Konzentration übergeht (28 Gew.-Proz.), die
noch unterhalb der Sättigung liegt (45,6 Proz. bei 17°), so daß
die Lösungen von 28 bis 45 Proz. wirklich unter Volumzunahme
aus Salz + Wasser darstellbar sind. Die Fig. 132 giebt die
Differenzen in cm^3 zwischen dem Volum von 100 g Lösung und
dem Volum von Salz + Wasser als Funktion des Gehaltes (in
Gewichtsprozenten) für die beiden Salze. Da die gesättigte
Lösung des Natriumthio-
sulfats 51 Proz. gewässertes
Salz enthält und die Um-
kehrung des Zeichens von
 dV erst bei 78 Proz. statt-
findet, kann hier also die
Volumzunahme bei der
Bildung der konzentrierteren
Lösungen nur berechnet
werden und ist nicht beob-
achtbar.

Die Aufeinanderfolge
der dV -Werte in Fig. 132
stimmt mit der aus Fig. 131
abgeleiteten in allen Hin-
sichten überein

Bei NH_4NO_3 , NH_4Cl , NH_4Br und den Chloriden von Mono-
bis Tetraäthylammonium fand Schiff bei 17° für alle Lösungen
bis zur Sättigung (60 bis 70 Proz.) Volumzunahme, die mit
steigender Konzentration stetig zunahm. Er will gegenüber
Lecoq de Boisbaudran diese Ausdehnung und diejenige, welche
sich bei anderen Salzen nur bei hoch konzentrierten Lösungen
vorfindet, als zwei Reihen von Phänomenen auffassen.

Fig. 132



¹⁾ Zeitschr f phys Chem 21, 277 (1896) und 24, 513 (1897)

Mir scheint jedoch die Meinung von Lecoq de Boisbaudran die richtige, und die Darstellung der Fig. 131 am geeignetsten, um dieselbe zum Ausdruck zu bringen. In derselben kommt deutlich zum Vorschein, daß es immer Lösungen giebt, die aus dem festen Salz und Wasser unter Ausdehnung entstehen wurden. Die Frage, ob und bei welcher Konzentration diese Ausdehnung Null wird, um bei niedriger Konzentration in Kontraktion überzugehen, wird dadurch bedingt, ob und bei welcher Konzentration die Gerade CE die Volumkurve der Lösungen schneidet. Dies hängt von mehreren Umständen ab.

Zuerst von der Lage der Kurve. Je stärker dieselbe gekrümmt ist, je größer also die Kontraktion bei der Verdünnung, um so größere Wahrscheinlichkeit besteht, daß ein Schnittpunkt vorhanden ist und um so größer die Konzentration, bei welcher derselbe auftritt.

Daß eben die Ammoniaksalze vielfach¹⁾ nur Ausdehnung zeigen, wird, jedenfalls teilweise, dadurch erklärt, daß nach Charpy diese Salze eben eine schwache Kontraktion bei Verdünnung ihrer Lösungen zeigen.

Daß Lecoq de Boisbaudran für NH_4Cl bei 0° bei kleiner Konzentration Kontraktion hat beobachten können, kann dadurch erklärt werden, daß nach Charpy die Kontraktion bei der Verdünnung, also die Krümmung der Lösungskurve CD , mit Temperaturerniedrigung sich vergrößert.

In zweiter Linie hängt die Existenz und der Ort des Schnittpunktes F von der Größe der Schmelzausdehnung DE ab. Je kleiner dieselbe, je leichter der Schnittpunkt und bei desto größerer Konzentration tritt er auf. Weil nun die meisten Salze eine ziemlich kleine Schmelzausdehnung aufweisen, tritt bei ihnen der Schnittpunkt erst bei hoch konzentrierten Lösungen auf, die bei niedriger Temperatur meistens bereits übersättigt sind.

Bei den Ammonsalzen ist nun wahrscheinlich das Umgekehrte der Fall. So fand Schiff beim Ammonnitrat die Schmelzausdehnung 18 Proz. vom flüssigen Volum, während dieselbe beim

¹⁾ Nicht immer, denn Schiff fand Kontraktion beim Lösen von NH_4J in Wasser und von diesem nebst NH_4NO_3 und NH_4Cl in Alkohol

Natriumthiosulfat nur 4 Proz. ist. Wenn dies auch für die anderen Ammonsalze gilt, ist darin wohl größtenteils die Ursache zu suchen, daß kein Schnittpunkt F auftritt, daher die Lösung stets mit Ausdehnung verknüpft ist. Nach meiner Berechnung ist dasselbe auch der Fall beim Lösen fester Essigsäure in Wasser, wo die Lösungskurve doch deutlich gekrümmt ist; ihre Schmelzausdehnung ist aber sehr groß, nach Petterson¹⁾ 12,6 Proz.

c) Differentielle Volumänderung. Wollen wir nun diese Resultate benutzen zur Ableitung der allgemeinen Gestalt der p, x -Kurven auf der Lösungsfläche der Salze oder anderer Stoffe, deren Volumverhältnisse ähnlich sind, so muß zur Anwendung der Formel (21) für jede Temperatur der dV -Wert für die gesättigte Lösung genommen werden; d. h. die Volumänderung beim Lösen einer Molekel des Salzes in einer unendlich großen Menge gesättigter Lösung, also die differentielle Volumänderung beim Lösen in der gesättigten Lösung.

Die in Fig. 131 betrachteten Volumänderungen waren aber integrale Volumänderungen, z. B. ab diejenige beim Lösen von $x = Ac$ Mol. Salz in $(1 - x)$ Mol. Wasser. Diese Volumänderung gilt für die Bildung von 1 Mol. Lösung. Da dieselbe x Mol. Salz enthält, ist die Volumänderung pro Mol. Salz $\frac{1}{x}$ mal größer, also wenn wir eine Gerade CbG ziehen gleich $-EG$. Nehmen wir die Menge Wasser stets größer, so geht zuletzt die Linie CbG in die Tangente CH über, welche die Kurve CD in C berührt. Daher ist $-EH$ die differentielle Volumänderung beim Lösen von 1 Mol. Salz in (unendlich vielem) Wasser. Ebenso wurde man die differentielle Volumänderung beim Lösen in einer Lösung der Konzentration Ac bekommen, indem man am Punkte b der Kurve eine Tangente bG' legte. Die Volumänderung wäre also pro Mol. Salz $-EG'_1$, während die integrale Volumänderung bei der Bildung der Lösung c aus Wasser und Salz EG ist²⁾

Der Punkt G' liegt stets höher als G . Also ist die diffe-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 24, 129, 293 (1881) — ²⁾ Wenn die Kurve CD eine Gerade ist, besteht kein Unterschied zwischen integraler und differentieller Volumänderung, also bei idealen Lösungen

rentielle Volumänderung weniger negativ oder mehr positiv als die integrale. Der Punkt, wo die differentielle Volumänderung ihr Zeichen wechselt, wird gefunden, indem man von E eine Tangente an die Kurve legt. Dieser Punkt liegt also bei geringerer Konzentration als F . Das allgemeine Ergebnis bleibt aber dasselbe wie bei den integralen Volumänderungen, wenn diese auf 1 Mol. Salz¹⁾ berechnet werden. Bei einer Kurvenlage wie Fig. 131 ist die differentielle Lösungswärme $-EH$ für $x = 0$, bei steigenden x -Werten wird diese negative Volumänderung stets kleiner, zuletzt Null, danach positiv und erreicht schließlich für $x = 1$ den Wert $+DE$ der Schmelzausdehnung. Bei einer Kurvenlage, wobei kein Schnittpunkt F besteht, wird die differentielle Volumänderung stets positiv sein und mit steigender Konzentration bis zur Schmelzausdehnung anwachsen.

d) Gestalt der p, x -Kurven. Betrachten wir jetzt den Fall, wo die Lösungskurve eines Salzes die gewöhnliche Gestalt hat wie BE in Fig. 130, so wird, vom Schmelzpunkt zu kleineren Konzentrationen der gesättigten Lösung übergehend, im allgemeinen die differentielle Volumänderung entweder stets kleinere positive Werte annehmen oder auch bei genügend kleinen Konzentrationen negative Werte bekommen. Daher werden die p, x -Kurven, die sich an den oberen Teil der Lösungskurve BE anschließen, die Richtung der Kurve RP haben, bei niedrigeren Temperaturen stets mehr vertikal werden und zuletzt eine umgekehrte Richtung bekommen, wodurch dieser Teil der Lösungsfläche bei Druckerhöhung nach größerer Konzentration des gelösten Stoffes gerichtet ist, also die Löslichkeit sich vermehrt²⁾.

Die genaue Richtung ist natürlich nur bestimmbar, wenn für jede Temperatur ein Diagramm wie Fig. 131 bekannt ist, so

¹⁾ Werden die integralen Volumänderungen auf 1 Mol. Lösung bezogen, so weisen sie (Fig. 132) in ihren negativen Werten ein Maximum auf — ²⁾ Hieraus folgt noch, daß, wenn man für einen dergleichen Stoff zwei t, x -Kurven für unterschiedene Drucke in demselben Diagramm zeichnet, die Kurve für den größeren Druck bei höheren Temperaturen oberhalb, bei niedrigeren aber unterhalb der Kurve für geringeren Druck sich befinden wird. Es besteht daher irgendwo ein Schnittpunkt

daß darin für die zugehörige Sättigungskonzentration die Volumänderung durch Anlegung der Tangente abgeleitet werden kann.

Bei allen vorhergehenden Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß die Schmelzausdehnung der festen Phase positiv war. Bei den Systemen aus Salzen und Wasser kommt aber auch das Eis als feste Phase in Betracht und deshalb ist es nötig, auch die allgemeine Gestalt der Fläche für die mit Eis koexistierenden Lösungen abzuleiten. Wenn wir in Fig. 131 auf der Achse AC einen Punkt C' etwas höher als C nehmen, so kann derselbe das Volum des Eises darstellen. Man schließt nun leicht, daß bei einer Kurve, die wie CD nach unten gekrümmt ist, die differentielle Volumänderung beim Lösen von Eis stets negativ ist und um so größer wird, je größer die Salzkonzentration der Lösung.

Daher wird $\frac{dx}{dp}$ stets positiv sein; x , die Konzentration der festen Phase, also hier des Wassers, wird jetzt mit steigendem Druck größer, und um so größer je konzentrierter die Salzlosung ist, die mit Eis koexistiert, also beim Verfolgen der Eiskurve zu niedrigeren Temperaturen.

Die Möglichkeit eines Zeichenwechsels in dV für Stoffe, die beim Schmelzen ihr Volum verkleinern, wurde nur bestehen können, wenn die Mischungskurve CD nach unten konkav wäre. Dergleichen Beispiele sind bis jetzt nicht beobachtet und die Verhältnisse wären jedenfalls durch graphische Konstruktion leicht zu übersehen.

3 Beispiele und Anwendungen

a) Beispiele. Während wir oben nur sehr wenige Versuche über (p, t) , - und $(t, x)_p$ -Kurven zu erwähnen hatten, ist mehrmals die Löslichkeitsänderung bei konstanter Temperatur durch Druckerhöhung Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Bunsen¹⁾ stellte zuerst einige Versuche an, jedoch mit negativem Resultat. Auch Möllers²⁾ Versuche, die nur bis 40 Atm. gingen, zeigten einen Druckeinfluß nur unsicher an.

¹⁾ Lieb Ann 65, 70 (1848) — ²⁾ Pogg Ann 117, 386 (1862)

Nachdem aber J. Thomson¹⁾ die theoretische Notwendigkeit desselben betont hatte, wurde die Existenz desselben durch Versuche von Sorby²⁾ mit Deutlichkeit konstatiert, indem er beim Erhöhen des Druckes bis zu 164 Atm. (in U-förmigen Bunsenschen Röhren) eine deutliche Zunahme der Löslichkeit in Wasser bei NaCl und K₂SO₄, eine Abnahme bei NH₄Cl beobachtete. Auch hebt er hervor, wie dies bei den zwei ersten Salzen mit einer Volumverminderung, beim dritten mit einer Volumvermehrung beim Lösen verknüpft ist. Auch diese Versuche machen jedoch nicht auf große Genauigkeit Anspruch.

Guldberg prüfte diese Resultate an seiner Formel (22) und fand wohl Übereinstimmung in der Größenordnung, aber quantitative Differenzen bis zu fast 50 Proz.

Brauns maß nur qualitativ den Einfluß von Drucken bis etwa 900 Atm. und fand bei NaCl, Glaubersalz und Alaun eine Zunahme, bei NH₄Cl eine Abnahme der Löslichkeit, beides in Übereinstimmung mit dem Zeichen von dV .

In neuerer Zeit wurden sehr sorgfältige Untersuchungen mit der Cailletetschen Pumpe von von Stackelberg³⁾ angestellt, der zuerst eine Rührvorrichtung benutzte und vielleicht besser als seine Vorgänger den Sättigungszustand erreichte. Er verglich seine Resultate sowohl mit der Braunschen Formel (20) als mit der van Laarschen (23) und fand folgendes.

Salz	Berechnet nach		Gefunden
	Formel (20)	Formel (23)	
NaCl . . .	—	+ 3,2	+ 1,2
Alaun . . .	+ 13,2	—	+ 5 bis 6,7
NH ₄ Cl . . .	— 3,3	— 3,7	— 2,8

Die Zahlen bedeuten Milligramme Salz pro Gramm Lösung und 100 Atm. Druckerhöhung.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung noch sehr grob. Dies rührt teilweise von dem Umstande her, daß die Probenahme

¹⁾ Proc Roy. Soc 11, 473 (1862) — ²⁾ Ibid. 12, 539 (1863) — ³⁾ Zeitschr f phys Chem 20, 348 (1896)

nur nach Aufhebung des Druckes geschehen konnte, teilweise von der Unsicherheit vieler Volumdata.

Untersuchungen über die Löslichkeitsänderung durch Druck bei höheren Temperaturen fehlen fast ganz ¹⁾ und unsere Kenntnis über die dabei stattfindenden Volumänderungen ist Null.

Das Problem der Gestalt der Lösungsflächen bei höheren Drucken ist daher größtenteils noch auszuarbeiten.

b) Anwendungen in der Geologie. Bunsen ²⁾ ist wieder der erste gewesen, der die Frage erörterte, ob und inwieweit dem Drucke ein Einfluss auf die Gesteinsbildungen zukommt. Er wurde durch seine Beobachtungen über die vulkanischen Erscheinungen Islands dazu veranlaßt, und es war diese Frage, die ihn zu den Versuchen über die Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck führte (Heft I, S. 69). Er hatte nämlich zu finden geglaubt, daß ein und dasselbe Silikatgemenge sich beim Erstarren zu Gebirgsarten von ganz verschiedener mineralogischer Beschaffenheit gruppieren kann, und fragte sich, ob der Druck hierauf von Einfluss gewesen sein könnte. Als er nun durch seine Versuche an Wallrat und Paraffin die Erhöhung des Schmelzpunktes durch den Druck bewiesen hatte, schloß er daraus, daß auch die feuerflüssigen Gesteine je nach dem Wechsel des Druckes ihre Erstarrungstemperatur um Hundert ändern können. Und weiter meinte er, daß, weil die Verschiebung des Schmelzpunktes bei verschiedenen Körpern für gleiche Druckdifferenzen eine verschiedene ist, unter Umständen die Art und die Reihenfolge der Ausscheidungen sich durch den bloßen Druck ändern können.

Die späteren Geologen haben im allgemeinen diesen Standpunkt beibehalten, jedoch wenig Erfolg in der Ausarbeitung dieses Grundgedankens gehabt, weil die nötigen Vorarbeiten mangeln, die zur Lösung dieses Problems führen können.

Ist doch, wie wir früher sahen (S. 241 u. ff.), unsere Kenntnis

¹⁾ Otling, Tschermak Miner Petr Mitt 17, 331 (1898) hat Versuche an geschmolzenen Silikatgemischen unter Druck gemacht, jedoch ohne deutliche Resultate — ²⁾ Pogg Ann 81, 562 (1850)

von der Löslichkeit verschiedener Mineralien in den Silikatemagmen, woraus sie sich abgeschieden haben, äusserst gering und von der Änderung, welche darin der Druck veranlasst, fast Null. Auch die Volumänderungen, welche dabei stattfinden, sind nicht bekannt, so dass sich daraus auch wenig voraussagen lässt. Wohl hat Barus¹⁾ die Schmelzausdehnung einzelner Silikate gemessen und es ist aus dem Vergleich der Dichte²⁾ krystallisierter Mineralien mit ihren Gläsern wahrscheinlich, dass die große Mehrheit derselben sich beim Schmelzen ausdehnt; aber man hat im allgemeinen vergessen, dass man diese Ausdehnung nicht mit der Volumänderung beim Lösen identifizieren darf.

Auch bei den Silikaten ist also nicht ausgeschlossen, dass sie sich je nach der Konzentration und der Temperatur mit Ausdehnung oder Kontraktion lösen.

Ersteres ist dann nach obiger Auseinandersetzung in der Nähe der Schmelztemperatur wohl der Fall. Sodann kann man nach Sorbys und späteren Versuchen folgern, dass Druckerhöhung die Löslichkeit vermindert. Es kann also lediglich dadurch, dass ein erstarrendes Magma aus der Tiefe in die Höhe steigt und sich dadurch der Druck vermindert, die Löslichkeit erhöht werden. Die vorher gebildeten Mineralien werden dann teilweise wieder in Lösung gehen können, und hiermit wäre eine Erklärung für die so oft zu beobachtende Tatsache gefunden, dass Quarzeinsprenglinge in Laven korrodiert erscheinen. Das ist eine der wenigen Tatsachen, worüber die Geologen einig scheinen³⁾. Über die rationelle Erklärung der Reihenfolge der Krystallisation eruptiver Magmen gehen die Ansichten stark auseinander, was nicht zu verwundern ist, da diese Systeme vom Standpunkte der Phasenlehre aus sehr vielen Komponenten bestehen und ausserdem die in der Natur waltenden Beziehungen zwischen Druck- und Temperaturänderung ganz sicher kompliziert und durchaus unbekannt sind. Daher hat hier die Phantasie freies Spiel, so-

¹⁾ Bull U S Geol Survey No 103, 1893 — ²⁾ Z B Brauns, Chem Miner, p. 71 — ³⁾ Iddings, Proc Roy Dubl Soc 5, 3, 113 (1886), Lagorio, Tschermak 8, 509 (1887), Brauns, Chem Miner, S 66, 91, Lowinson-Lessing, Stud Eruptivgest, S 338

lange nicht durch sehr viele Experimente ein sicherer Boden für allgemeinere Schlüsse geschaffen wird.

Über eine einfache Erklärung der möglichen Umkehrung der Krystallisationsfolge in einem binären System, siehe im folgenden Abschnitt.

VI. Gleichgewichte der beiden festen Komponenten mit Lösung bei höheren Drucken.

1. Anfang und Charakter der eutektischen Kurve.

a) Anfangspunkt. Die Flächen für die Lösungen, die mit der einen oder anderen festen Komponente koexistieren, begegnen sich bei ihrer Fortsetzung zu niedrigeren Temperaturen in der Kurve EP (S. 122, Tafel I und II), welche die Lösungen darstellt, die bei wechselnden p - und t -Werten in den beiden festen Phasen zu gleicher Zeit bestehen können. Weil diese Lösung bei atmosphärischem Druck die eutektische Lösung genannt wird, wollen wir die ganze Kurve die eutektische Kurve nennen.

Ihr niedrigster Punkt E ist diejenige Lösung, welche neben beiden Phasen beim niedrigsten Druck, d. h. beim Dampfdruck, bestehen kann (S. 128). Es ist also die Lösung, welche zum einzig möglichen Komplex von vier Phasen gehört, der nur im Quadrupelpunkte besteht (S. 130).

Bevor wir nun den weiteren Verlauf der Kurve EP besprechen, stellt sich die Frage nach der Lage des Anfangspunktes E , was die Werte von Temperatur, Druck und Konzentration betrifft.

Hierfür ist zu unterscheiden zwischen den Fällen, daß der Tripelpunkt der fluchtigeren Komponente A bei einem niedrigeren oder höheren Druck liegt als der atmosphärische. Im erstgenannten Fall liegt der Quadrupelpunkt bei noch kleinerem Druck, weil in Fig 64 (S. 130) der Punkt EF stets niedriger liegt als O_1 .

Der gewöhnliche eutektische Punkt (für $p = 1$ Atm) liegt dann auf der Kurve EP . Wegen des geringen Druckunterschiedes werden jedoch Temperatur und Konzentration der Lösung in E außerst wenig von beiden Werten bei $p = 1$ Atm. verschieden sein.

So wird also die Sachlage bei der grofsen Mehrheit der binären Systeme sein, in denen nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten. Es ergibt sich dann, dafs die Lösung im Quadrupelpunkt, ebenso wie die eutektische Lösung bei 1 Atm., je nach der Natur der beiden Komponenten sehr verschiedene Werte für t und x aufweisen kann.

Was den Druck im Quadrupelpunkt anbelangt, so kann dieser auch alle denkbaren Werte zwischen 1 Atm. und Null haben. Bei den Systemen aus Wasser und wenig flüchtigen Stoffen, wie Salze, wird dieser Druck äufserst wenig vom Dampfdrucke des Eises bei der Temperatur des Quadrupelpunktes verschieden sein, weil dann der Dampf fast ausschliesslich aus Wasser besteht (S. 342) und daher in Fig. 64 die Kurve $F'O_A$ fast mit der Dampfdruckkurve IO_A des Eises zusammenfällt. Es sind diese niedrigen Drucke bis jetzt niemals gemessen worden.

Wohl sind von mir¹⁾ an drei Systemen, worin Eis als feste Phase vorkommt, die Drucke der Quadrupelpunkte einer eutektischen Kurve bestimmt, doch hier war Eis die Komponente B , weil SO_2 , Cl_2 , Br_2 die andere flüchtigere Komponente A bildeten²⁾. Deshalb war hier der Druck auch gröfser als derjenige des Eises.

Feste Phasen	Quadrupelpunkte	
	t	p
Eis und Hydrat von SO_2	— 2,6°	211 mm
" " " " Cl_2 . .	— 0,24°	244 "
" " " " Br_2 . .	— 0,3°	43 "

Wenn dagegen der Tripelpunktdruck der Komponente A gröfser ist als 1 Atm, so kann es auch der Druck im Quadrupelpunkte sein und es wird dann die eutektische Kurve erst bei diesem Druck anfangen. Es ist dann keine eutektische Lösung bei atmospharischem Druck möglich

¹⁾ Sur les points triples et multiples Rec Trav Chim Pays-Bas 6, 323 (1887) oder im Auszug, Zeitschr f phys Chem 2, 478 (1888) —

²⁾ Außerdem ist hier die feste Phase nicht A , sondern ein Hydrat, weshalb die Beispiele zu den binären Systemen, die Verbindungen als feste Phasen enthalten, gehören.

Nun sind aber (wie wir bereits S. 340 bemerkten) binäre Systeme, worin eine Komponente auftritt, die bei gewöhnlichem Druck sublimiert und nicht schmilzt, sehr wenig untersucht. Daher ist auch unsere Kenntnis von eutektischen Quadrupelpunkten, deren Druck größer als 1 Atm. ist, äußerst dürftig.

Ich kann aus meinen Untersuchungen nur zwei derartige Beispiele anführen, die überdies nur teilweise hierher gehören, weil dabei nicht die Komponenten, sondern zwei Verbindungen derselben die beiden festen Phasen bilden:

Feste Phasen	Quadrupelpunkte	
	<i>t</i>	<i>p</i>
HBr · H ₂ O + HBr · 2 H ₂ O	— 15,5°	2,50 Atm
3 NH ₃ · NH ₄ Br + NH ₃ · NH ₄ Br	+ 6,5°	1,05 „

b) Charakter der Kurve. Der Quadrupelpunkt ist der Anfangspunkt der eutektischen Kurve, weil die beiden festen Komponenten, die neben Lösung und Dampf bestehen können, bei demselben Druck natürlich auch mit dieser Lösung allein in Gleichgewicht sein können.

Bei höheren Drucken ist keine Dampfphase mehr existenzfähig und es resultiert deshalb nur letzteres Gleichgewicht. Bei Warmezufuhr schmelzen die beiden festen Phasen dann zu einer Lösung von bestimmter Konzentration zusammen. Die Kurve *EP* ist demnach für die binären Gemische, was die Schmelzkurve für jede Komponente ist.

Die Analogie der eutektischen Kurve eines binären Systems mit der Schmelzkurve einer Komponente ist von mir hervorgehoben, als ich den ersten Versuch zur Klassifikation der heterogenen Gleichgewichte¹⁾ wagte, wobei ich den Grad der Heterogenität mittels der Phasenregel von Gibbs bestimmte und die Phasengleichgewichte in drei Kategorien einteilte, je nach der physikalischen Natur der Phasen. Aus diesem Gesichtspunkte wäre

¹⁾ Rec Trav Chim Pays-Bas 6, 262 (1887), Auszug Zeitschr f phys. Chem 2, 469 (1888)

weiter die Kurve IF (Fig. 64) für festes $A +$ festes $B +$ Dampf das Analogon der Sublimationskurve einer Komponente, während die beiden Kurven EO_A und EO_B für festes A oder B mit Lösung und Dampf das Analogon der Siedekurve einer Komponente sind. Es besteht auf einer Kurve im binären System jedesmal eine feste Phase mehr als auf der korrespondierenden Kurve einer einzelnen Komponente.

Alle diese Kurven für das binäre System kommen in einem Quadrupelpunkte zusammen, ebenso wie die Kurven für eine einzige Komponente in einem Tripelpunkt. Die Umwandlung in diesem Punkte ist — weil sie zwischen den vier Phasen stattfindet (S. 150 bis 154) — prinzipiell verschieden von derjenigen, die auf einer der Kurven zwischen drei Phasen sich vollzieht. Dagegen besteht kein prinzipieller Gegensatz ¹⁾ zwischen den Umwandlungen auf den Kurven. Alle diese gelten für ein Gleichgewicht von drei Phasen zweier Komponenten; diese Systeme sind daher univariant und es besteht für jede Temperatur nur ein Gleichgewichtsdruck und umgekehrt. Dasselbe gilt also auch für die eutektische Kurve EP .

2. Die Temperaturänderung auf der eutektischen Kurve.

a) Das Zeichen der Umwandlungswärme. Die Richtung der eutektischen Kurve (welche die Änderung von t in Abhängigkeit von p darstellt) wird gegeben durch die für

¹⁾ Es stand diese Auffassung in einem gewissen Gegensatz zu einer damals von van 't Hoff vertretenen und auch noch jetzt bisweilen auftauchenden Meinung, als ob die sogenannten „kondensierten Systeme“, worunter man Phasenkomplexe zu verstehen hat, worin keine Dampfphase auftritt, sich durch die Existenz eines Umwandlungspunktes von den übrigen unterscheiden sollten. Ich habe mich bemüht zu zeigen (l. c. S. 263, 294, 304), daß nicht die physikalische Natur, sondern nur die Anzahl der Phasen für die Art der Gleichgewichte bedingend ist, so daß wohl der Quadrupelpunkt eine andere Bedeutung hat als ein jeder Punkt einer Gleichgewichtskurve für drei Phasen, daß dagegen die Umwandlungen in einem Punkt einer Kurve für alle Kurven analog sind. Der sogenannte Umwandlungspunkt eines kondensierten Systems ist demnach nichts anderes als die Gleichgewichtstemperatur bei bestimmtem Drucke. Mit besserem Rechte wäre der Name für die Quadrupelpunkte zu reservieren.

alle monovarianten Gleichgewichte gültige thermodynamische Gleichung ¹⁾:

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dV} \dots \dots \dots (1)$$

Hierin ist die Wärme Q nötig, um x Mol. B und $(1-x)$ Mol. A zu der eutektischen Lösung zusammenzuschmelzen.

Wäre die Mischungswärme der genannten Flüssigkeiten gleich Null, also im Falle idealer Lösungen, so wäre diese Schmelzwärme:

$$Q = x Q_1 + (1-x) Q_2 \dots \dots \dots (2)$$

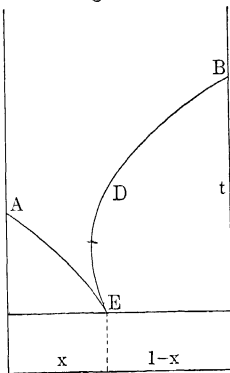
wenn Q_1 und Q_2 die molekularen Schmelzwärmen der Komponenten B und A darstellen.

Ist die Mischungswärme nicht gleich Null, so gilt diese einfache Beziehung nicht mehr. Statt die Mischungswärme in Rechnung zu ziehen, kann man die Gleichung (2) noch benutzen, wenn man für Q_1 und Q_2 die molekulare differentielle Lösungswärme der beiden Komponenten in die eutektische Lösung nimmt (S. 290).

Sind die Mischungswärmen klein genug, so bleiben auch diese Lösungswärmen beide sicher positiv (Wärme ist nötig zum Lösen) und damit auch das Zeichen der Umwandlungswärme Q in Gleichung (1). Dies ist der Fall, wenn die beiden t, x -Kurven, die für einen bestimmten Druck auf den Lösungsflächen gezogen werden können und sich in einen Punkt der eutektischen Kurve vereinigen, die gewöhnliche Gestalt haben. Hatte dagegen z. B. die Lösungskurve der Komponente B beim Zusammentreffen im eutektischen Punkt die Richtung wie DE (Fig. 133), so wäre (S. 313) die Lösungswärme von B , also Q_1 , negativ. Nun ist aber im eutektischen Punkt nach Dahms (S. 292):

$$\frac{dx}{dt} : \frac{d(1-x)}{dt} = x Q_1 : (1-x) Q_2,$$

Fig. 133



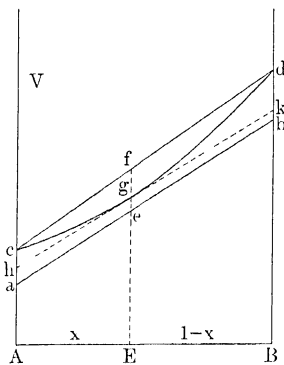
¹⁾ Die Anwendbarkeit dieser Gleichung für die eutektische Kurve wurde von mir betont Rec Trav Chim Pays-Bas 5, 404 (1886).

worin $\frac{dx}{dt}$ die Richtung von DE und $\frac{d(1-x)}{dt}$ die Richtung von AE im Punkte E ist. Weil nun ersterer Quotient der kleinste ist, so muß $x Q_1$ kleiner sein als $(1-x) Q_2$ und deshalb auch in diesem Fall die Summe beider, also Q aus Gleichung (2), noch positiv sein. Das Zeichen der Umwandlungswärme der beiden festen Phasen in die eutektische Lösung bleibt daher positiv.

Ganz allgemein hätte sich dies bereits aus dem Umstande folgern lassen, daß die beiden Kurven sich in E begegnen; denn damit geht notwendig die totale Erstarrung unterhalb E zusammen, diese muß daher Wärme entwickeln und der umgekehrte Vorgang also Wärme binden.

b) Die Volumänderung beim Zusammenschmelzen. Weniger einfach steht es dagegen mit der Volumänderung dV in

Fig. 134.



Gleichung (1). Betrachten wir die Fig. 134, worin die Molekularvolumina dargestellt sind. Aa sei das Volum von festem, Ac von flüssigem A , ebenso Bb für festes, Bd für flüssiges B . Die Schmelzausdehnungen sind dann $dV_2 = ac$ und $dV_1 = bd$. Bildeten nun die beiden Komponenten ideale Lösungen, so wäre das Volum der eutektischen Lösung Ef und des eutektischen festen Komplexes Ee , daher die Ausdehnung beim Schmelzen $dV = ef$.

Man sieht leicht in der Figur, daß diese Größe sich zu dV_1 und dV_2 folgendermaßen verhält

$$dV = x dV_1 + (1-x) dV_2 \quad . \quad . \quad (3)$$

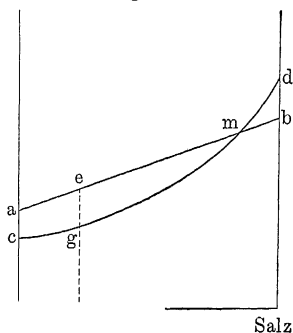
Ist dagegen die Lösung nicht ideal, so wird das Molekularvolumen der Lösungen nicht durch die Gerade cd , sondern durch eine Kurve wie cgd dargestellt, wobei also Kontraktion bei der Mischung vorausgesetzt ist

Der Wert von dV muß daher um den Betrag fg vermindert werden

$$dV = ef - fg = eg$$

Volumänderung beim Schmelzen des Eutektikums (Kryohydrat) hier meistens wohl negativ (Kontraktion). Man sieht das am leichtesten in Fig. 135, wo jetzt der Punkt a , Volum des Eises, oberhalb c liegt. Die Linie ab schneidet daher die Kurve (einmal) in m . Dieser Punkt wird gewöhnlich bei viel größerer Konzentration an Salz liegen, als mit der eutektischen Lösung korrespondiert. Deshalb ist $dV = -eg$ hier wohl stets negativ.

Fig. 135.



Ich fand ¹⁾ dies durch Berechnung nach den Angaben von Guthrie sogar für diejenigen Kryohydrate bestätigt, die am salzreichsten sind.

Kontraktion statt beim Zusammenschmelzen der Eis und den S. 412 genannten Gashydraten. Dabei bei den beiden anderen dort genannten Eutektika

c) Richtung der eutektischen Kurve. Aus dem Vorigen erhellt also, daß in Gleichung (1) Q stets positiv ist, dV dagegen sowohl positiv als negativ sein kann. Deshalb nimmt die Temperatur auf der eutektischen Kurve bei Druckerhöhung zu oder ab $\left(\frac{dt}{dp} + \text{oder } -\right)$, je nachdem das Eutektikum unter Ausdehnung oder Kontraktion schmilzt

Ersteres wird der Fall sein bei vielen organischen Eutektika, letzteres bei vielen (vielleicht allen) Kryohydraten. Die zweierlei Lage der Kurve EP ist bereits in Fig 74 I und II (S 153) gezeichnet, wo der Einfluß, den diese Lage auf die Art der Umwandlung im Quadrupelpunkt hat, besprochen wurde.

In der gegebenen Ableitung wurde die Richtung der eutektischen Kurve aus dem Zeichen der Volumänderung geschlossen. Daneben ist noch eine andere Betrachtungsweise möglich, welche

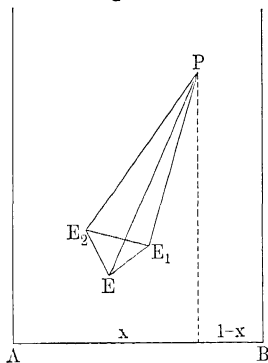
¹⁾ Rec trav chim Pays-Bas 6, 300 (1887), Auszug Zeitschr. f. phys. Chem 2, 179 (1888)

den Nutzen hat, daß sie sich anknüpft an die Gestalt der beiden Lösungsflächen in der Nähe der eutektischen Kurve. Wir haben dieselbe bereits bei der Beschreibung der Raumfigur in § 3 angeführt und gezeigt¹⁾, wie die eutektische Kurve sich bei steigendem Drucke zu höheren Temperaturen bewegt, wenn die p, x -Kurven der beiden Flüssigkeitsflächen sich bei steigendem Druck in einem Punkte P begegnen. Damals wurde bereits bemerkt, wie dies noch auf zweierlei Weise stattfinden kann, zuerst wenn die p, x -Kurve der an A gesättigten Lösungen rechtsläufig, und die andere linksläufig ist, wie in Fig. 62 und 65; zweitens wenn beide rechts- oder linksläufig sind, wie in Fig. 67. Es bleibt nun noch übrig zu zeigen, wie diese Richtungen mit einer Ausdehnung bei der Verflüssigung des Eutektikums zusammenhängen, wie die Richtung der eutektischen Kurve erheischt.

Für den ersten Fall wurde dies früher (S. 141) bereits gezeigt, indem die Richtung der p, x -Kurven in Fig 62 beweist, daß die Löslichkeit beider Komponenten sich bei Druckvergrößerung vermindert, also die Lösung einer jeden mit Ausdehnung verknüpft ist. Deshalb gilt das auch für die Auflösung beider in der eutektischen Lösung

Für den zweiten Fall, Fig. 67, ist die Volumänderung beim Lösen der beiden Komponenten im Zeichen verschieden und es bleibt also noch zu beweisen, daß, wenn die Begegnung der zwei p, x -Kurven bei steigendem Druck stattfindet, die Volumänderung bei der gemeinschaftlichen Lösung dennoch positiv ist (Ausdehnung). Dies ist jetzt durch Benutzung der Gleichung (21) (S. 398) für die p, x -Kurven möglich. Wählen wir dazu den Fall Fig 67 I, der hier in Fig 136 reproduziert sei, wo die eutektische Lösung P aus x Mol B und $(1 - x)$ Mol. A besteht. In diesem Punkt

Fig. 136.



¹⁾ Seiten 123 und 138 bis 142

wird nun die Richtung der Lösungskurve $E_1 P$ für festes B durch die Gleichung

$$\frac{dlx}{dp} = -\frac{dV_1}{RT}$$

und diejenige für die Lösungskurve $E_2 P$ von festem A durch

$$\frac{dl(1-x)}{dp} = -\frac{dV_2}{RT}$$

dargestellt.

Daraus folgt, weil die Kurven für dieselbe Temperatur gelten:

$$\frac{dx}{dp} : \frac{d(1-x)}{dp} = x dV_1 : (1-x) dV_2 \quad ^1).$$

Hierin ist wegen der Richtung der beiden Kurven $\frac{d(1-x)}{dp}$

(Kurve $E_2 P$) größer als $\frac{dx}{dp}$ (Kurve $E_1 P$); deshalb muß auch $(1-x)dV_2$ größer sein als $x dV_1$. Wiewohl nun dV_1 , wegen der Richtung der Kurve $E_1 P$, negativ ist (Kontraktion beim Lösen), so bleibt dennoch die Volumänderung beim Verflüssigen des Eutektikums

$$dV = x dV_1 + (1-x) dV_2$$

positiv, was zu beweisen war.

Bis jetzt ist nichts näheres über die p, x -Kurven in der Nahe der eutektischen Kurve bekannt. Nur ist wahrscheinlich, daß bei vielen organischen Gemischen die Lage der Fig. 62 am häufigsten sein wird. Die Lage der Fig. 67 wurde nur für den S. 418 besprochenen Fall denkbar sein, daß die Volumlinie ab die Volumkurve der Lösungen schneidet und die eutektische Lösung zu einem Punkte gehörte, wo dV noch positiv war.

Betrachten wir zuletzt eine eutektische Kurve, die sich bei steigendem Druck zu niedrigeren Temperaturen hinbewegt, so sind in Fig. 66 (S. 139) und Fig. 68 (S. 142) bereits die Lagen der p, x -Kurven der beiden Flüssigkeitsflächen gegeben, die dann möglich sind.

Der Beweis, daß dies mit einer negativen Volumänderung beim Verflüssigen des Eutektikums zusammenhängt, läßt sich auf

¹⁾ Diese Gleichung ist derjenigen von Dahms ganz ähnlich, S. 411

ganz analoge Weise führen wie für den umgekehrten Fall. Die Lage der p, x -Kurven in Fig. 66 ist diejenige, welche in der Nähe der kryohydratischen Kurven vielfach vorkommen wird, weil (S. 418) bei dem großen Wassergehalt der meisten eutektischen Lösungen sowohl die Volumänderung beim Lösen des Eises wie des Salzes negativ ist.

Die Lage der Fig. 68 wäre nur möglich bei denselben Volumverhältnissen, für die Fig. 66 gilt, aber mit dem Unterschied, daß die eutektische Lösung jetzt mit dem Kurventeil übereinstimmen sollte, wofür dV negativ ist. Hierfür sind ebenfalls keine Beispiele bekannt.

Fassen wir das Resultat dieser Betrachtungen zusammen, so ergibt sich folgender, mit dem auf S. 418 gegebenen gleichwertiger Satz:

Der Wert für $\frac{dt}{dp}$ auf der eutektischen Kurve ist positiv (negativ), je nachdem die p, x -Kurven auf den Lösungsflächen beider Komponenten in der Nähe der Kurve sich bei steigendem oder bei sinkendem Druck begegnen. Ersteres findet statt, wenn die Löslichkeit beider Komponenten mit steigendem Druck abnimmt oder die Abnahme bei der einen starker ist als die Zunahme bei der anderen. Letzteres findet statt, wenn die Löslichkeit beider Komponenten mit steigendem Druck zunimmt, oder die Zunahme bei der einen starker ist als die Abnahme bei der anderen¹⁾.

d) Beispiele. Während bereits im Jahre 1887²⁾ durch meine Untersuchungen mehrere Beispiele von Schmelzkurven binärer Gemische bekannt waren, worin eine feste Phase sich durch Erwärmen in zwei flüssige umwandelt, hat es bis 1895 gedauert, bevor ein Beispiel einer eutektischen Kurve untersucht

¹⁾ Letzterer Teil dieses Satzes wurde für den speciellen Fall einer kryohydratischen Kurve von van Laar zuerst abgeleitet aus einer allgemeinen thermodynamischen Gleichung, worin $\frac{dt}{dp}$ für die eutektische Kurve in $\frac{dx}{dp}$ und $\frac{d(1-x)}{dp}$ ausgedrückt wird Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 483 (1891) und Lehrb. mathem. Chem. 1901, S. 179. — ²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 299 (1887) und Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 477 (1888)

wurde, nämlich beim System Naphtalin und Diphenylamin, wofür $\frac{dt}{dp} > 0$ ist. Eine kryohydratische Kurve ist noch niemals untersucht.

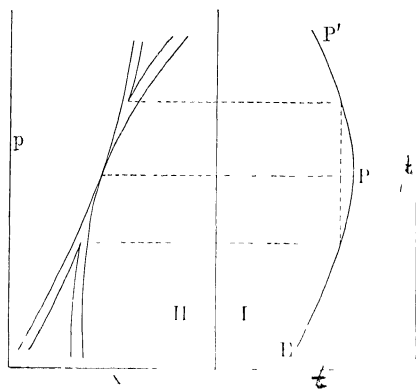
Roloff¹⁾ füllte mit dem eutektischen Gemisch von 0,301 Naphtalin und 0,699 Diphenylamin ein Gefäß, woran ein geschlossenes Manometer angeschmolzen war, und bestimmte nun durch Erwärmen den Gleichgewichtsdruck, der sich darin einstellte, wenn noch ein Teil der beiden festen Phasen ungeschmolzen war. Bei atmosphärischem Druck ist die eutektische Temperatur 32,45°. Dieselbe stieg bis 33,12°, wenn der Druck durch die stattfindende Schmelzausdehnung sich bis zu 23,2 Atm. erhob.

Hieraus berechnet sich:

$$\frac{dp}{dt} = 33,1 \text{ Atm. pro Grad} \quad \text{oder} \quad \frac{dt}{dp} = 0,03^\circ \text{ pro Atm.},$$

während er $\frac{dp}{dt} = 32,1 \text{ Atm.}$ aus der Gleichung $T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dV}$ berechnete, nach Einführung der experimentell von ihm bestimmten Werte für die Schmelzwärme und die Schmelzausdehnung des

Fig. 137.



Eutektikums bei atmosphärischem Druck.

Die gefundenen Werte sind, wie zu erwarten war, von derselben Größenordnung wie bei den Schmelzkurven einzelner Stoffe²⁾, auch hierin kommt ihre Analogie zum Vorschein.

Für geringe Druckunterschiede ist die eutektische Kurve als eine Gerade zu betrachten, bei weiterer

Fortsetzung muß wohl eine Krümmung sich zeigen, weil mit der Änderung von Temperatur, Druck und Konzentration der eutektischen Lösung sich sowohl Q als dV ändern

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 325 (1895) — ²⁾ Siehe erstes Heft, S. 71

Unsere Kenntnis darüber ist Null. Es läßt sich jedoch erwarten, daß ebenso, wie nach Tammanns Untersuchungen¹⁾ die Änderung von dV beim Fortschreiten auf einer Schmelzkurve zu höheren Drucken viel stärker ist als diejenige von Q , dies auch bei den eutektischen Kurven wahrscheinlich sein wird und daher eine Krümmung wie in EP (Fig. 137 I) wahrscheinlich ist, eventuell auch ein Temperaturmaximum bei P und ein weiterer Teil PP' , wo $\frac{dt}{dp}$ negativ ist.

Eine dabei mögliche Lage der p, x -Kurven ist in der nebenstehenden Fig. 137 II angegeben. Bei der Maximumtemperatur findet Berührung der p, x -Kurven der beiden Lösungsflächen statt. Beispiele fehlen.

3. Die Konzentrationsänderung auf der eutektischen Kurve.

a) Ableitung. Die eutektische Kurve in der p, t -Projektion der Raumfigur (Fig. 64) giebt die p, t -Werte für das dreiphasige Gleichgewicht: festes A , festes B und Lösung an. Als monovariantes Gleichgewicht wäre hierbei noch zu berücksichtigen, daß auch die Konzentration jeder Phase für jedes Paar korrespondierender p, t -Werte eine bestimmte ist, aber mit diesen im allgemeinen veränderlich. Da wir aber jetzt den Fall betrachten, wobei als feste Phasen nur die reinen Komponenten auftreten, so liegen (S. 123) in der Raumfigur die beiden p, t -Kurven GQ und HR in den Seitenebenen, wo die Konzentration der einen oder anderen Komponente Null ist, und es besteht nur für die Raumkurve EP der eutektischen Lösungen die Möglichkeit, daß sich ihre Zusammensetzung beim Fortschreiten auf der Kurve von E zu P graduell ändert. Unsere Kenntnisse über diese Änderungen sind jedoch äußerst gering.

Guthrie²⁾ hat die Vermutung ausgesprochen, daß die Kryohydrate in ihrer Zusammensetzung vom Druck abhängig sein könnten. Sechs Jahre früher war dies mit viel größerer Klarheit aus den Gesetzen der Lösungsänderung mit dem Druck von

¹⁾ Siehe erstes Heft, S. 89 u. 90 und sein seitdem erschienenenes Buch *Krystallisieren und Schmelzen*, Leipzig 1903 — ²⁾ *Phil. Mag.* (5) 1, 450 (1876)

Guldberg¹⁾ bereits nachgewiesen; doch blieb seine Bemerkung bis vor kurzem unbekannt. Erst van Laar (l. c.) gab einige streng gültige thermodynamische Formeln für die Änderung der eutektischen Lösung mit dem Druck, welche alle ziemlich komplizierte Form haben. Roloff leitete eine einfachere Formel ab, mittels Annäherungen, die ihren Wert stark beeinträchtigen, und berechnete so für das von ihm untersuchte System Naphtalin und Diphenylamin, daß der Gehalt der letzteren Komponente in der eutektischen Lösung durch die Druckzunahme 1 Atm. um 0,0059 g zunähme, d. i. um 0,0085 Proz. der vorhandenen Menge. Eine experimentelle Bestätigung steht noch aus, und an anderen Systemen sind weder Berechnungen noch Versuche angestellt. Ebenso wie sich aber das Zeichen von $\frac{dt}{dp}$ für die eutektischen Kurven aus der Richtung der $\frac{dx}{dp}$ -Kurven der beiden Lösungsflächen qualitativ sehr einfach ableiten läßt, gelingt dies für den $\frac{dx}{dp}$ -Wert der

eutektischen Kurve mit Hilfe der $\frac{dt}{dp}$ -Werte für die Lösungsflächen

Wählen wir dazu zuerst den Fall, daß die Löslichkeit beider Komponenten durch den Druck erniedrigt wird. Legen wir einen

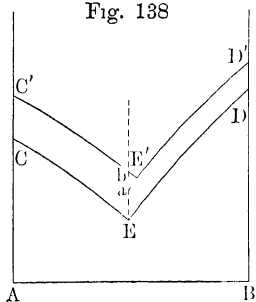
t, x -Schnitt durch die beiden Lösungsflächen bei einem willkürlichen Druck, und seien (Fig. 138) CE und DE die Lösungskurven für A und B und E der eutektische Punkt. Bei etwas größerem Druck gelten dann die Kurven $C'E'$ und $D'E'$ und der eutektische Punkt E' .

In Übereinstimmung mit dem Vorigen liegt dieser Punkt nun bei höherer Temperatur. Was die Konzentration der

Lösung anbetrifft, so ist in der Figur der Gehalt an B in E' größer als in E .

¹⁾ Ostwalds Klassiker Nr. 139, S. 60. Guldberg nannte das Eutektikum, dessen Natur als Konglomerat zweier festen Phasen damals noch nicht richtig erkannt war, die „charakteristische Verbindung“.

Fig. 138



Wenn wir jetzt die Vertikallinie Eab ziehen, so ist darin offenbar Ea der Temperaturzuwachs bei Druckerhöhung für die an B gesättigte Lösung von der Konzentration des eutektischen Punktes; Eb ebenso für die an A gesättigte Lösung bei gleicher Druckerhöhung.

Nun sind in der Figur Ea und Eb beide positiv (die Temperatur wird mit dem Druck erhöht), aber $Eb > Ea$. Damit hängt zusammen, daß E' rechts von E liegt, daher ist die Konzentration der eutektischen Lösung an B durch Druckerhöhung vergrößert.

Wäre umgekehrt $Ea > Eb$ gewesen, so würde E' zur linken Seite von E liegen.

Wir kommen somit zu dem Satz: der Gehalt der eutektischen Lösung nimmt bei steigendem Druck in Bezug auf diejenige Komponente zu, deren t, p -Kurve einen kleineren Wert für $\frac{dt}{dp}$ aufweist als die andere.

Hierbei sind die $\frac{dt}{dp}$ -Werte für die p, t -Kurven der eutektischen Lösung zu nehmen. Bisweilen werden diese wenig verschieden sein von den $\frac{dt}{dp}$ -Werten für die Schmelzkurven der reinen Substanzen (S. 395), bisweilen dagegen sehr viel.

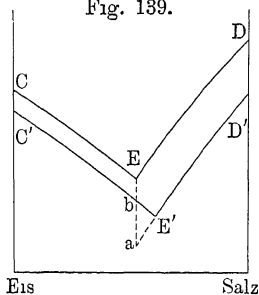
Im Beispiel von Roloff ist für die Schmelzkurve des Naphthalins $\frac{dt}{dp} = 0,036$, des Diphenylamins 0,024; deshalb muß sich dann, wie Roloff berechnete, der Gehalt am Diphenylamin bei Druckerhöhung vermehren.

Obiger Satz bleibt auch für andere mögliche Lagen der t, x -Kurven gültig. So z. B. für den Fall der meisten kryohydratischen Kurven¹⁾ Dasselbst wird die Löslichkeit von Eis sowie von Salz durch Druck erhöht, deshalb liegen hier die Kurven $''E'$ und $I'E'$ und der eutektische Punkt E' bei höherem Druck niedriger als zuvor (Fig. 139 a f. S.). Damit der Gehalt

¹⁾ Hierfür wurde er bereits von van Laar aus seiner Formel für $\frac{dx}{dp}$ der eutektischen Kurve abgeleitet

an B (Salz) wieder zunehmen, muß jetzt $Ea > Eb$ sein, deshalb der $\frac{dt}{dp}$ -Wert an der Salzkurve größer sein als an der Eiskurve, beide sind aber negativ, deshalb ist absolut: $\left(\frac{dt}{dp}\right)_B < \left(\frac{dt}{dp}\right)_A$.

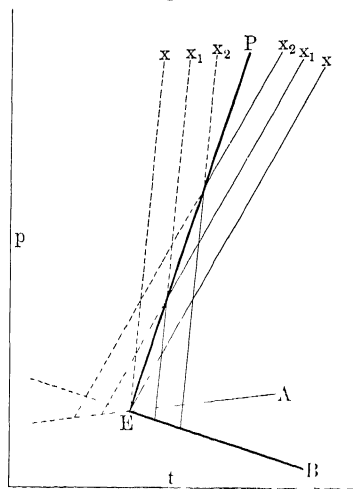
Fig. 139.



Vielleicht liegen die Dinge wirklich so bei den kryohydratischen Kurven, weil der negative Wert der Eiskurve so gering ist: $\frac{dt}{dp} = -0,0074^1$. Die kryohydratischen Lösungen würden dann bei Druckerhöhung konzentrierter werden. Als dritte Möglichkeit wäre noch der Fall zu betrachten, wo die eine t, x -Kurve durch Druckerhöhung erhöht, die andere erniedrigt wird; doch bleibt die Schlussfolgerung dieselbe.

b) Lage der p, t -Kurven. Wir wollen schließhch noch in den folgenden Fig. 140 und 141 eine Darstellung der p, t -Kurven

Fig. 140



auf den beiden Lösungsflächen geben in der Umgebung der eutektischen Kurven, welche mit den Fig. 138 und 139 übereinstimmen.

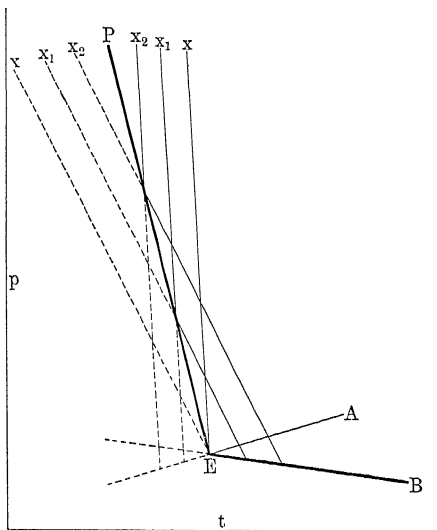
Dazu ist eine p, t -Projektion genügend. In derselben sind EA und EB Teile der Lösungskurven bei Dampfdruck. Die p, t -Kurven müssen von diesen Kurven ausgehen und laufen in Fig 140 bei steigendem Druck beide zu höheren Temperaturen, auf der Fläche für festes B aber steiler als auf der Fläche für festes A . Daher schneiden die beiden Flächen einander in der eutektischen Kurve EP derart, daß auf der A -Fläche die unteren,

¹⁾ Erstes Heft, S 71

auf der B -Fläche die oberen Teile der p, t -Kurven metastabil werden (gestrichelte Teile). Der Gehalt an B , wofür die p, t -Kurven gelten, nimmt auf der A -Fläche zu, wenn man auf der Kurve AE von A nach E fortschreitet, auf der

Fig. 141

B -Fläche dagegen, wenn man auf der Kurve EB von E nach B geht. Deshalb schreitet der Gehalt an B auf beiden Kurvenscharen von x bis x_2 fort und es kommt auch auf diese Weise zum Vorschein, wie dieser Gehalt mit steigendem Druck auf der eutektischen Kurve zunimmt. Für Fig. 141 ist die Sachlage nach dem Vorhergehenden sofort deutlich.



c) Bedeutung für die Geologie. Die Änderung der Konzentration des Eutektikums bei steigendem Druck setzt uns jetzt in den Stand, die von Bunsen bereits (S 409) berührte Frage, inwieweit der Druck eine Änderung in der Reihenfolge der Kristallisation einer Silikatschmelze bewirken kann, genauer zu betrachten. Natürlich beschränken wir uns jetzt auf binäre Gemische.

Die Beantwortung dieser Frage konnte nicht mit Erfolg versucht werden, solange die aus der Phasenlehre abzuleitenden Erstarrungsweisen binärer Gemische in ihrer Bedeutung für die Silikatschmelzen nicht richtig erkannt waren. Meine oben (S 241 bis 246) über diesen Gegenstand gegebene Auseinandersetzung ist nun vor kurzem durch die Untersuchungen von Vogt¹⁾ völlig bestätigt worden. Bei gewöhnlichem Druck steht also fest, daß

¹⁾ Die Silikatschmelzlösungen. Christiania 1903. Eine Übersicht seiner Resultate habe ich in der Ergänzung zu S 246 gegeben.

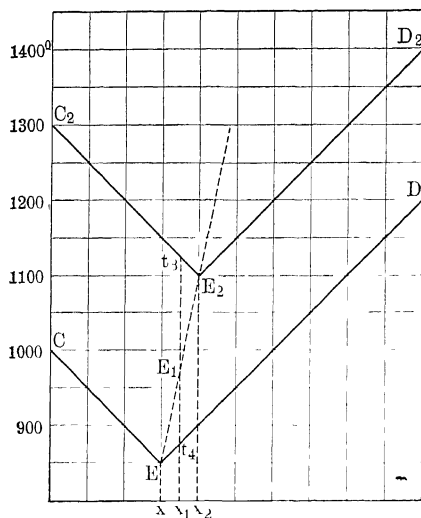
auch bei binären Silikatgemischen die Ausscheidungsfolge abhängig ist von der Konzentration des Gemisches und seines Eutektikums, und letztere wieder von den Schmelzpunkten der Komponenten und der Richtung ihrer Lösungskurven.

Nun hat man aber bei der Besprechung der jetzigen Frage¹⁾ nur die Änderung der Schmelzpunkte der beiden Komponenten in Betracht gezogen, um daraus zu schliessen, ob sich die Schmelzpunktreihe derselben bei Druckerhöhung erhält oder umkehrt.

Mit Sicherheit ist darüber nicht viel zu sagen, weil bis jetzt von Barus²⁾ nur die Schmelzpunktserhöhung von Diabas bestimmt wurde. Er fand dafür: $\frac{dt}{dp} = 0,025^\circ$ pro Atm.

Die Geologen scheinen wohl allgemein der Meinung, daß dieser Wert bei anderen Silikaten nicht viel verschieden sein

Fig. 142.



wird. Jedoch wäre dadurch bei geringem Unterschied im Schmelzpunkt der beiden Komponenten eine Umkehrung ihrer Reihenfolge sehr wohl bei höherem Druck möglich. Aber daraus folgt noch nichts für die Änderung der Reihenfolge der Kristallisation der beiden Komponenten aus der Schmelze. Dieselbe hängt dagegen ausschließlich von der Änderung der Konzentration der eutektischen Lösung ab, wie sich folgendermaßen zeigen laßt

Fig. 142 enthält zwei Paare von Schmelzkurven CE und DE , die für atmosphärischen Druck gelten, C_2E_2 und D_2E_2 , die für

¹⁾ Siehe die Litteratur bei Vogt, S. 139 — ²⁾ Bull. U. S. Geol. Survey 1893, No. 103

10 000 Atm. gelten mögen. Ein derartiger Druck würde einer Magmahöhe von etwa 35 km entsprechen. Einfachheitshalber sind die Schmelzkurven als Geraden gezeichnet und es ist die Schmelzpunktserniedrigung beider Komponenten gleich 5° pro Mol.-Proz. genommen. Bei Salzen und Silikaten (S. 239 und Ergänzung zu S. 264) ist dieser Betrag nicht ungewöhnlich.

Für die Komponente A ist nun die Schmelztemperaturerhöhung $\frac{dt}{dp} = 0,03^\circ$, für $B = 0,02^\circ$ pro Atm. genommen, daher ist die Distanz $CC_2 = 300^\circ$, $DD_2 = 200^\circ$. Einfachheitshalber und mangels genauerer Kenntnis ist weiter vorausgesetzt, daß die $\frac{dt}{dp}$ -Werte für alle Punkte der Kurven auch bei Änderung der Konzentration den Werten für die reinen Komponenten gleich bleiben, daher $C_2E_2 \parallel CE$ und $D_2E_2 \parallel DE$ laufen.

Unter dieser Voraussetzung ist dann die Verschiebung des eutektischen Punktes von E nach E' (also für 10 000 Atm.) 10 Mol.-Proz. Vermehrung des Gehaltes an B . Hätte man für B den größeren Wert für $\frac{dt}{dp}$ genommen, so wäre

verschiebung in der anderen Richtung gleich groß.

Kurven Gerade sind, ist dieser Betrag auch unabh. von der Lage der Schmelzpunkte, dadurch wird wohl die Lage von E , aber nicht der Betrag seiner Verschiebung bei Druckerhöhung geändert, wie man leicht graphisch ableitet.

Auf dieselbe Weise sieht man auch leicht in der Figur, daß, wenn der Unterschied der $\frac{dt}{dp}$ -Werte für die beiden Stoffe $d = 0,01^\circ$ ist und die Depression der Schmelzpunkte durch die andere Komponente D° pro Mol.-Proz., die Verschiebung des Punktes E pro 10 000 Atm

$$\frac{d}{D} \times 50 \text{ Mol.-Proz. ist.}$$

In der Fig. 142 war $d = 1$ und $D = 5$, deshalb die Verschiebung 10 Proz

Es ist bis jetzt unmöglich zu sagen, ob die Differenz der

Schmelzpunktserhöhungen durch Druck bei den Silikaten sich dem Betrage $0,01^\circ$ nähern kann oder meistens geringer ausfällt¹⁾; D kann aber auch geringer sein als 5° , daher sind Beträge von 10 Proz. Änderung der Lage des eutektischen Punktes bei 10 000 Atm. Druckerhöhung wohl nicht ausgeschlossen.

Fragen wir jetzt, auf welche Weise diese Änderung die Erstarrungserscheinungen in einem Magma beeinflussen kann, so sind dabei so viele Umstände in Betracht zu ziehen, daß wir nur ein paar Hauptfälle besprechen können.

Es sei erstens ein Magma von solcher Tiefe, daß darin durch sein eigenes Gewicht in der unteren Schicht ein Druck von 10 000 Atm. bestehe. Es sei weiter die Konzentration und die Temperatur in allen Schichten dieselbe. Für die untere Schicht sind dann die Kurven C_2E_2 und D_2E_2 gültig, für die obere CE und DE .

Nehmen wir jetzt eine Konzentration x_1 , welche sich zwischen den Konzentrationen x und x_2 der Punkte E und E_2 befindet, so gilt diese für einen eutektischen Punkt E_1 , der zu einem mittleren Druck und also zu einer mittleren Schicht vom Magma gehört²⁾.

In der unteren Schicht wird die Krystallisation mit der Ausscheidung von A bei t_3 anfangen, bis bei t_2 das Eutektikum E_2 erstarrt. In der mittleren Schicht, für welche x_1 der Zusammensetzung seines Eutektikums E_1 entspricht, wird sich ohne vorhergehende Ausscheidung der einen oder anderen Komponente sofort das Eutektikum bei t_1 bilden. In der oberen Schicht schließlich fängt aus demselben Magma bei t_4 die Ausscheidung der Komponente B zuerst an, während bei t die Krystallisation des Eutektikums erfolgt.

Wir kommen also zu der Schlussfolgerung, daß für alle Konzentrationen, die zwischen denjenigen des Eutektikums E_2 bei

¹⁾ Nach Tammann bewegen sich die bekannten $\frac{dT}{dp}$ -Werte fast alle zwischen $0,02^\circ$ und $0,035^\circ$ — ²⁾ Wenigstens wenn vorausgesetzt wird, daß die Tiefe des Magmas nicht so groß ist, daß die eutektische Temperatur ein eventuelles Maximum (Fig. 137) erreichen kann.

10 000 Atm und E bei 1 Atm. liegen, in der unteren Schicht sich zuerst A ausscheidet, nachher das Eutektikum E_2 ; daß bei abnehmender Tiefe die Menge von zuvor ausgeschiedenem A abnimmt, bis dieselbe in einer bestimmten Schicht Null wird; daß bei noch geringerer Tiefe die Rollen wechseln und fortan B zuerst auskrystallisiert und in zunehmender Quantität, je geringer die Tiefe wird. Zu gleicher Zeit hat sich die Zusammensetzung des Eutektikums in den aufeinanderfolgenden Schichten von E_2 bis E verschoben und ihre Erstarrungstemperatur von t_2 bis t erniedrigt. Es ist leicht einzusehen, daß die Umkehrung der ersten Krystallisation bei den Konzentrationen geringer als x und größer als x_2 fehlt, weil bei ersteren stets A , bei letzteren stets B zuerst auskrystallisiert. Die Änderung des Eutektikums von der unteren bis zur oberen Schicht und die Erniedrigung der Temperatur seiner Bildung bleibt aber dieselbe, wie für die Konzentrationen zwischen x und x_2 . Der Ort, wo sich die erste Krystallisation ändert, hängt von der Konzentration des Magmas ab, je näher an x um so höher, je näher an x_2 um so niedriger wird er sich befinden.

Ist die Temperatur in allen Tiefen nicht dieselbe, aber nimmt dieselbe mit der Tiefe beständig zu, so sind zwei weitere Fälle zu unterscheiden. Nimmt dieselbe weniger rasch zu als die eutektische Temperatur, die dem Drucke dieser Tiefe entspricht, so bleibt die Reihenfolge der Erstarrung wie oben. Im umgekehrten Fall beginnt dagegen die Krystallisation auf der Oberfläche; die Krystalle sinken nach unten, werden dort resorbiert, bewirken dadurch Temperaturerniedrigung der tieferen Schichten und bereiten also auch deren Erstarrung vor. Zu gleicher Zeit aber wird dadurch eine Differenz in der Zusammensetzung der Schichten verursacht, die dem Wechsel der ersten Ausscheidung forderlich ist.

Es erhellt aus dieser Darstellung, wie viel verwickelter die Frage nach dem Einfluß des Druckes auf die Reihenfolge der Ausscheidungen aus demselben Magma ist, als die Geologen bis jetzt meinten.

Da die Umkehrung nur in einem bestimmten Konzentrationsintervall möglich ist, so ist auch begreiflich, daß man vielfach

keinen Unterschied in der Reihenfolge der ersten Krystallisation bei größerem oder gewöhnlichem Druck konstatiert hat, worauf auch Vogt hinweist (l. c. S. 143).

Dagegen ist die Untersuchung der eutektischen Gebilde bei den Mineralien bis jetzt viel zu unbedeutend gewesen, um ein Urteil über die Verschiebung ihrer Zusammensetzung mit dem Druck zu ermöglichen.

Schließlich ist daran zu erinnern, daß es bei den Mineralien wohl fast keine Eutektika binärer Gemische giebt, und der Druckeinfluß bei ternären und noch komplizierteren Eutektika verwickelter und bis jetzt weder theoretisch noch praktisch studiert ist.

§ 6. Phase komplexe i bi äre Systeme , wori die Ko - po e ten Poly orphie a fweise .

Es wurde bis jetzt vorausgesetzt, daß in allen Phasenkomplexen jede Komponente nur in einer einzigen festen Form auftreten konnte. Es bleibt daher schließlich noch übrig, die Änderungen zu betrachten, welche in den zuvor beschriebenen Phasengleichgewichten auftreten können, wenn eine oder beide Komponenten in mehreren festen Phasen sich vorfinden können, die entweder im Verhältnis der Enantiotropie oder der Monotropie zu einander stehen.

I. Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Enantiotropie.

Wir wollen diese Erscheinungen zuerst bei gewöhnlichem Druck betrachten und haben dann zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Umwandlungstemperatur (oder Temperaturen) der festen Phasen der einen oder anderen Komponente niedriger oder hoher liegt als die eutektische Temperatur des binären Systems.

1. Die Umwandlungen finden nur in den festen Komplexen statt

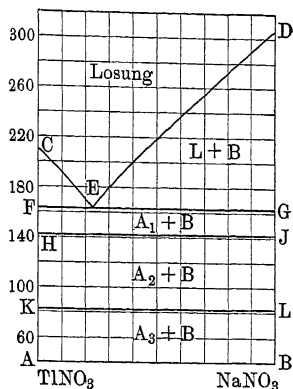
Dieser Fall tritt ein, wenn die Umwandlungstemperatur niedriger liegt als die eutektische Temperatur des binären Systems. Mir ist bis jetzt nur ein einziges Beispiel bekannt, das System $\text{TiNO}_3 + \text{NaNO}_3$, dessen Verhalten ich einer Privatmitteilung

von Herrn van Eyk verdanke. Ersteres Salz kommt¹⁾ in drei Formen vor; bei der Erstarrung entsteht eine reguläre Form, die bei Abkühlung bis $142,5^{\circ}$ in eine rhomboëdrische, und weiter bei 80° in eine rhombische Form sich umwandelt. In nebenstehender Fig. 143 ist TiNO_3 als die Komponente A genommen, und diese festen Phasen werden durch A_1 , A_2 und A_3 angedeutet. Das NaNO_3 zeigt keine Umwandlung.

Der eutektische Punkt der Gemische beider Nitrates liegt bei 164° , also oberhalb des ersten Umwandlungspunktes des TiNO_3 , daher erstarren die Gemische zu $A_1 + B$. Die Erstarrungskurven CE und ED sind bereits oben angeführt²⁾.

Kühlt man jetzt die erstarrten Gemische weiter ab, so erreicht man bei H die erste Umwandlungstemperatur des TiNO_3 . Befindet sich nun das TiNO_3 als reine Krystalle neben denjenigen des NaNO_3 , so kann seine Umwandlungstemperatur durch deren Gegenwart auch nicht beeinflusst werden und es muß daher die Umwandlung in allen Gemischen bei derselben Temperatur, daher in Punkten der Horizontallinie HI stattfinden. Hier verwandelt sich das Konglomerat der Krystalle $A_1 + B$ in $A_2 + B$ und ebenso dieses aufs neue auf der Linie KL in $A_3 + B$ um. Nur wenn statt des reinen TiNO_3 Mischkrystalle mit einem größeren oder kleineren Gehalt an NaNO_3 sich bei der Erstarrung gebildet hatten, wurde dadurch auch die Umwandlungstemperatur des TiNO_3 in diesen Mischkrystallen beeinflusst und (wie im dritten Heft besprochen werden soll) entweder erhöht oder erniedrigt werden können. Nun fand van Eyk aber an mehreren erstarrten Gemischen mittels der thermischen Methode³⁾ dieselben Umwandlungstemperaturen wie bei reinem TiNO_3 , was darauf deutet, daß das TiNO_3 bei der Erstarrung keine nachweisbare Beimischung von NaNO_3 enthält.

Fig. 143


¹⁾ Ertes Heft, S. 126 — ²⁾ Dieses Heft, S. 233 — ³⁾ Ibid. S. 168

Ähnliche Umwandlungen einer festen Komponente in erstarrten binären Gemischen sind vor kurzem von Zawidzki¹⁾ an NH_4NO_3 und von Ussow²⁾ an KNO_3 beobachtet, beide in Gemischen mit AgNO_3 (siehe auch S. 437 und Fig. 145). Die Sachlage ist dabei etwas verwickelter, weil sich aus den Schmelzen im eutektischen Punkt neben NH_4NO_3 und KNO_3 jedesmal nicht das AgNO_3 selbst, sondern ein Doppelsalz mit dem anderen Nitrat abscheidet. Die Umwandlungen finden also neben diesem Doppelsalz statt. Beim NH_4NO_3 sind es die zwei Umwandlungen bei 85° und 35° , welche neben festem Doppelsalz auftreten; bei KNO_3 ist es die eine bekannte Umwandlung bei $125,5^\circ$. Auch in diesen Beispielen waren die Umwandlungstemperaturen denjenigen der reinen Nitrate gleich, so daß dieselben in den erstarrten Gemischen ohne merkbare Bildung von Mischkrystallen abgeschieden worden sind.

Was die Leichtigkeit der Umwandlung einer Komponente in einem erstarrten Gemisch neben einer zweiten (oder eventuell Verbindung) anbelangt, so zeigte es sich bei diesen Untersuchungen, daß sie durch feines Pulverisieren des erstarrten Gemisches sehr gefördert wurde. Natürlich muß die Umwandlung, durch welche Aufserung sie auch angezeigt wird, desto schwacher hervortreten, je mehr die Menge der Komponente im festen Gemisch abnimmt, in Fig. 143 demnach auf der Linie HI von H nach I , ebenso auf KL von K nach L . Es scheint aber die Anwesenheit der zweiten festen Phase bisweilen überdies hemmend zu wirken, so beim KNO_3 in den Gemischen mit AgNO_3 , während die beiden Umwandlungen des NH_4NO_3 durch die Anwesenheit des Doppelsalzes wenig beeinträchtigt wurden.

2 Die Umwandlungen finden neben Lösung statt

a) Schema der Umwandlung und Erstarrung Wenn die eutektische Temperatur eines binären Systems niedriger liegt als die Umwandlungstemperatur einer seiner Komponenten, so kann man die zweite Komponente als Lösungsmittel auffassen, und es ist demnach eine gesättigte Lösung der anderen Komponente

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 721 (1901) — ²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 419 (1901)

bei ihrer Umwandlungstemperatur existenzfähig. Die zweite Form kann ebenso bei dieser Temperatur eine gesättigte Lösung bilden, und diese beiden müssen identisch sein. Wird nämlich vorausgesetzt, daß beide Phasen nichts vom Lösungsmittel in sich aufnehmen, so kann auch ihre Umwandlungstemperatur durch die Gegenwart eines Lösungsmittels nicht geändert werden, und dazu ist nötig, daß sie beide bei dieser Temperatur eine identische Lösung¹⁾ geben, sonst wäre durch Vermittlung dieser Lösung eine Umwandlung möglich, wobei z. B. die am leichtesten lösliche Modifikation in die andere umgewandelt werden könnte.

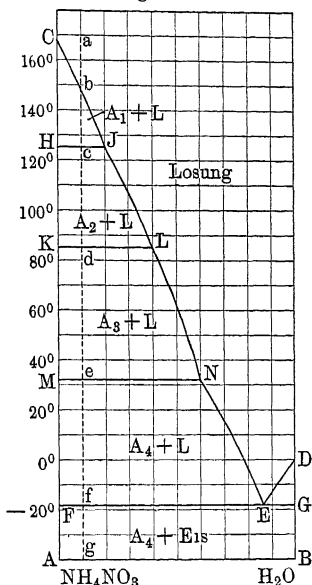
Auf Grund dieser Tatsache kommen wir zu folgendem Schema (Fig. 144) der Umwandlungen und Erstarrungen, das für das System $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bei atmosphärischem Druck gelten kann.

CI, *IL*, *LN* und *NE* sind die Schmelz- oder Lösungskurven der aufeinanderfolgenden festen Formen des Ammonitrats (A_1 bis A_4), *ED* die Eiskurve

Die Punkte *I*, *L* und *N*, welche die Lösungen angeben, die sowohl neben A_1 wie A_2 usw. existenzfähig sind, liegen auf derselben Höhe wie die Punkte *H*, *K*, *M*, welche die Umwandlungspunkte des Ammonitrats darstellen.

Betrachten wir jetzt ein System mit einer Konzentration, die durch *g* dargestellt wird, so werden sich alle Zustandsänderungen desselben beim Verfolgen der Vertikallinie *ga* ablesen lassen. Fangen wir oben an, so bildet das System von *a* bis *b* eine homogene Lösung. Unterhalb *b* fängt die Ausscheidung der ersten Form des Ammonitrats an und schreitet fort bis der dar-

Fig. 144.



¹⁾ Nicht allein gleich konzentriert, sondern auch von gleicher innerer Zusammensetzung

stellende Punkt nach c gekommen ist, wo dann das System aus Lösung I und der festen Phase A im Verhältnis $cH:cI$ besteht. Beim Überschreiten der Linie HI findet nun die Umwandlung von A_1 in A_2 unter Wärmeentbindung statt, die Menge der festen Phase bleibt aber ungeändert, weil sich die erste Form in die zweite ohne Mitwirkung der Lösung I umsetzt.

Weil diese Menge sich von 100 bis 0 ändert, wenn der Punkt c von H bis I sich verschiebt, so erlischt demnach von H bis I die Intensität der Umwandlung, wenn diese thermometrisch (oder auf andere Weise) gemessen wird¹⁾.

Bei weiterer Abkühlung des betrachteten Systems findet bei d die Umwandlung $A_2 \rightarrow A_3$, bei e die Umwandlung $A_3 \rightarrow A_4$, und zuletzt bei f die totale Erstarrung statt. Die Intensität der Umwandlungen auf KL und MN erlischt ebenso wieder, wenn der darstellende Punkt des Systems sich von K zu L und von M zu N bewegt, im Unterschiede mit der Intensität der Erstarrung, welche von F bei E zunimmt, weil E die Zusammensetzung des Eutektikums ist.

Enthalt ein System mehr Wasser als dem Punkt I entspricht, so fängt die Krystallisation nicht mit A_1 , sondern mit A_2 an usw., und deshalb wird die Anzahl Umwandlungen kleiner, wenn man zu größerem Wassergehalt übergeht²⁾.

Das hier geschilderte Verhalten der Systeme aus Ammonnitrat und Wasser ist dasjenige, was am besten die Verhältnisse übersichtlich macht und das in die Erscheinung tritt, wenn man mit einer Reihe von Gemischen verschiedener Konzentration Abkühlungsversuche ausführt.

Bei $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ hat man dergleichen Versuche jedoch nicht gemacht, sondern nur Löslichkeitskurven bestimmt³⁾. Weil es aber wohl sicher ist, daß die verschiedenen Formen alle

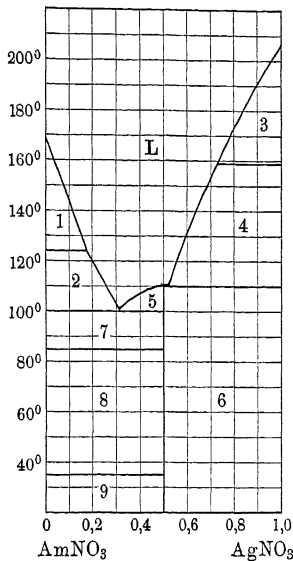
¹⁾ Wenn man Abkühlungskurven bestimmte, wurde demnach der Temperaturstillstand von H bis I stets kurzer werden — ²⁾ Schenck hat (Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 548 und 32, 561 [1900]) bei Systemen, worin nur ein Umwandlungspunkt auftritt, dies als eine experimentelle Überführung enantiotroper Modifikationen in monotrope betrachtet. Ich habe diese Auffassung als weniger zweckmäßig kritisiert (Zeitschr. f. phys. Chem. 30 428 [1900]) — ³⁾ Diese sind in der Figur angegeben nach Versuchen von Schwarz (Umwandl. polym. Körper. Preisschrift, Göttingen 1892, S. 32), welche bis 100° gehen, korrigiert nach Müller (Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 197 [1903]).

wasserfrei krystallisieren, ist das gegebene Schema für dieses System ganz sicher gültig.

Das erste Beispiel, welches in der beschriebenen Weise untersucht wurde¹⁾, ist das System $\text{TiNO}_3 + \text{AgNO}_3$. Die Umwandlung des ersten Salzes bei 142° , und diejenige des zweiten bei 159° , fallen beide oberhalb der eutektischen Temperatur und vollziehen sich in den binären Gemischen also stets neben gesättigter Lösung.

Aus der Übereinstimmung der Umwandlungstemperaturen für alle Konzentrationen bis zu der Sättigungsgrenze mit derjenigen der reinen Salze folgert man, daß sich die reinen Salze und nicht Mischkrystalle ausscheiden. Ein anderes Beispiel bietet die Untersuchung von Zawidzki über das System $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgNO}_3$, dessen Verhalten in Fig. 145 verzeichnet ist. Dasselbe ist zwar kompliziert durch das Auftreten eines Doppelsalzes $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{AgNO}_3$, aber dennoch läßt sich die Bedeutung der horizontalen Umwandlungslinien leicht verstehen durch Angabe der Phasenkomplexe, welche in den numerierten Gebieten auftreten, $A_1 - A_4$ steht für die Reihenfolge der Formen des NH_4NO_3 , $B_1 - B_2$ für diejenige des AgNO_3 , D für das Doppelsalz, L für Lösung.

Fig. 145.



Gebiet	Phasenkomplex	Gebiet	Phasenkomplex	Gebiet	Phasenkomplex
1	$A_1 + L$	4	$B_2 + L$	7	$A_2 + D$
2	$A_1 + L$	5	$D + L$	8	$A_3 + D$
3	$B_1 + L$	6	$D + B_2$	9	$A_4 + D$

für die Strecke 0° bis 40° und vervollständigt mit den Angaben von de Coppet über den kryohydratischen Punkt (dieses Heft, S. 220). Die Kurventeile oberhalb 100° , worin die Umwandlung bei 120° fällt, sind unbekannt und nur willkürlich angenommen — ¹⁾ van Eyk, Kon. Akad. Wet., Amsterdam, März 1900, S. 511 (Engl. 182).

Man sieht hier, wie die eine Umwandlung des AgNO_3 bei 159° sich in den Gemischen neben Lösung vollzieht, beim NH_4NO_3 ist das jedoch nur der Fall mit der Umwandlung bei 125° , diejenigen bei 85° und 35° finden dagegen in den erstarrten Konglomeraten neben Doppelsalz statt (S. 434).

Die Vertauschung des Wassers als zweite Komponente in Fig. 144 gegen das AgNO_3 in Fig. 145, dessen Schmelzpunkt so viel höher liegt, hat demnach die Anzahl der Umwandlungen, die neben Lösung möglich sind, eingeschränkt. Umgekehrt wird es durch die Wahl eines niedrig schmelzenden Lösungsmittels öfters möglich sein, alle Umwandlungen neben Lösung stattfinden zu lassen, was der Bestimmung der genauen Temperatur derselben zu gute kommen kann, weil meistens die Geschwindigkeit der Umwandlung durch die Gegenwart einer Lösung sehr vergrößert wird.

Beim System $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$ (S. 434) hat Ussow die Besonderheit gefunden, daß die Umwandlung des KNO_3 darin normal nur in festen Komplexen mit Doppelsalz stattfinden kann; beim Ausbleiben dieses letzteren jedoch auch neben Lösung, und daß dabei, wie notwendig war, die Temperatur dieselbe bleibt.

b) Knicke in den Lösungskurven. Wenn die Umwandlungen in dem Temperaturgebiete liegen, wobei in den binären Gemischen noch Lösungen existenzfähig sind, so haben wir statt der einen Losungskurve der Komponente, eine Reihe Lösungskurven seiner verschiedenen Formen. Es fragt sich jetzt, wie es mit dem Richtungswechsel zweier aufeinander folgender Kurven in ihrem Schnittpunkt steht. Daß es überhaupt einen Richtungswechsel oder „Knick“ bei derjenigen Temperatur giebt, wo die Natur der festen Phase, die mit der Lösung im Gleichgewicht steht, sich ändert, wurde bereits von Gay-Lussac empirisch festgestellt beim Übergang von Glaubersalz in wasserfreies Na_2SO_4 neben seiner gesättigten Lösung. Die Untersuchungen von Loewel¹⁾ an den verschiedenen Hydraten von Na_2SO_4 , MgSO_4 und Na_2CO_3 haben dies noch schärfer hervorgehoben. Die Dissoziationslehre hat nachher die Aufmerksamkeit viel mehr auf

¹⁾ Annal. Chim. Phys. (3) 29, 33, 43, 49

die Änderung im inneren Zustande der Lösung, als auf diejenige im Zustande der festen Phasen neben der Lösung gerichtet, und eine Zeit lang zu der Meinung geführt, daß ein Knick in der Lösungskurve durch eine plötzliche Änderung im Zustande der gesättigten Lösung bedingt wurde. Erst nachdem dies durch Untersuchungen von de Coppet¹⁾ und Nicol²⁾ widerlegt war, kam man allmählich zur klaren Erkenntnis, daß die sprungweise Änderung in der Beschaffenheit der festen Phase der notwendige und zureichende Grund für das Auftreten von Knicken in den Lösungskurven ist. Ostwald hat dies allgemein in der ersten Ausgabe seines Lehrbuches der allgemeinen Chemie im Jahre 1885 betont³⁾, während dieser Gedanke von mir seit derselben Zeit als notwendige Konsequenz der Gibbsschen Phasenlehre entwickelt wurde⁴⁾. Die früheren Beispiele waren aber meistens verwickelt, insoweit es sich bei den Knicken in den Lösungskurven der Salze in Wasser sehr allgemein um eine Änderung im Hydratgehalt der festen Phase handelt. Wie wir im dritten Hefte sehen werden, ist dann aber die Lösung an der Umwandlung beteiligt.

Das erste Beispiel vom jetzt betrachteten einfacheren Fall, wobei die feste Phase sich unabhängig von der Lösung umwandelt, ist von Schwarz (1892) am Ammonnitrat gegeben. Der Knick beim Umwandlungspunkt 83° (Punkt *L*, Fig. 144) tritt deutlich hervor. Bei 32° (Punkt *N*) waren seine Bestimmungen ein wenig unsicher und der Knick wurde von Müller genauer festgestellt (S. 431).

Rabe⁵⁾ konstatierte ebenfalls einen Knick in der Lösungskurve des Thallopikrats, welches bei 46° von einer roten monoklinen in eine gelbe triklinen Form übergeht, sowohl neben wässriger wie methylalkoholischer Lösung. Dagegen hat Etard⁶⁾ in seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Löslichkeit bei vielen anhydriischen Salzen (z. B. Nitraten) keine Knicke bei

¹⁾ Ann. de Chim. et Phys. (4) 26, 120. — ²⁾ Philos. Mag. 19, 453, 23, 289. — ³⁾ Siehe auch zweite Ausgabe, S. 856 u. Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 503 (1903). — ⁴⁾ Siehe meine Bemerkungen über die historische Entwicklung der Begriffe. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 8, 30–35 (1889) u. Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 501 (1903). — ⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 115 (1901). — ⁶⁾ Ann. Chim. et Phys. (7) 2, 503 (1894).

denjenigen Temperaturen beobachtet, wo Umwandlungspunkte sich befinden, jedoch mehrere Knicke bei anderen Temperaturen. Weiter hat er beim HgCl_2 eine Änderung der Krystallform in der Nähe von 150° konstatiert, doch findet er Knicke in den Kurven, die bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln zwischen 125° und 0° wechseln. Hier liegen ohne Zweifel Versuchsfehler vor; oder das HgCl_2 geht vielleicht mit einigen Lösungsmitteln Verbindungen ein, deren Umwandlungspunkte sehr verschiedene Lagen haben können.

Bei den binären Salzgemischen hat le Chatelier¹⁾ zuerst einen Knick in der Kurve für BaCl_2 , mit NaCl als zweiter Komponente, konstatiert (siehe Fig. 95, S. 234), die mit einer Umwandlungstemperatur bei 775° übereinstimmt.

In den oben angeführten Nitratgemischen (S. 435 und 437) tritt ein Knick deutlich hervor (Fig. 145) in der Kurve für NH_4NO_3 bei 125° (neben AgNO_3) und in der Kurve für KNO_3 bei 126° (neben AgNO_3), während er in den Kurven für TlNO_3 und AgNO_3 bei ihren Umwandlungspunkten undeutlich ist.

Ein sehr deutlicher Knick findet sich in der Löslichkeitskurve des Schwefels in S_2Cl_2 bei der Umwandlungstemperatur 96° von rhombischem in monoklinen (Fig. 98, S. 248). Dagegen ist er in Lösungskurven des Schwefels in anderen Lösungsmitteln nicht oder an einer falschen Stelle gefunden (S. 250), was wohl Versuchsfehlern zuzuschreiben ist.

c) Richtungsunterschied der Kurven. Dieser Unterschied ist aus der Betrachtung der Löslichkeit der beiden Formen außerhalb der Umwandlungstemperatur leicht abzuleiten. Unterhalb dieser Temperatur ist die eine Form, oberhalb derselben die andere metastabil. Wenn es jedoch gelingt, die Löslichkeit beider bei derselben Temperatur zu bestimmen, so hat die stabile Form die kleinere Löslichkeit, die Lösung der metastabilen Form ist übersättigt in Bezug auf die stabile Form. Die Fortsetzung jeder Kurve jenseits der Umwandlungstemperatur wurde daher im Gebiete der übersättigten Lösungen der stabilen Form liegen, wie

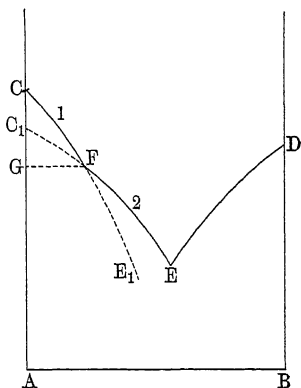
¹⁾ Compt. rend., Mars 27, 1894

in Fig. 146 angedeutet ist, wo CF die Kurve für die Form 1, und FE für die Form 2 ist, und die Fortsetzung von CF , nämlich FE_1 im Gebiete der an Form 2 übersättigten Lösungen liegt, die Fortsetzung C_1F von FE im Gebiete der an Form 1 übersättigten Lösungen. Diese einfache Regel bleibt auch gültig, wenn die einander schneidenden Kurven andere Teile der allgemeinen Lösungskurve (S. 313) darstellen, wie wir später bei den hydratischen Salzen mehrmals begegnen werden. Dadurch wird es möglich, daß sich auch durch die Vermittlung der Lösung die metastabile Form in die stabile verwandelt, indem erstere sich auflöst und letztere auskristallisiert. Manchmal geht das viel leichter als die Umwandlung der festen Phase für sich.

Man kann diese Regel auch ableiten aus dem Unterschiede im Dampfdrucke beider festen Phasen. Wie in Heft I, S. 133 und 154 betont wurde, hat jenseits einer Umwandlungstemperatur stets die metastabile Form den höheren Dampfdruck, deshalb muß sie auch die konzentriertere Lösung geben.

Die Regel hat sich bis jetzt gültig erwiesen in allen gut untersuchten Beispielen ¹⁾, auch an denjenigen der oben angeführten, worin der Richtungsunterschied bei der Umwandlungstemperatur deutlich genug war. Weiter wird dieselbe qualitativ bestätigt durch viele Untersuchungen über die Löslichkeit zweier enantiotropen Formen unterhalb der Umwandlungstemperatur, wo dann die obere Form die größere Löslichkeit aufweisen soll. Besonders ist dies von Gornetz ²⁾ an HgI_2 konstatiert, dessen gelbe Modifikation immer starker löslich ist als die rote, bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form

Fig 146



¹⁾ Nur ein paar Beispiele von fehlerhafter Richtung im Kniepunkte finden sich unter den Lösungskurven des $HgCl_2$ bei Etard — ²⁾ Ann. Chim. et Phys. (7) 29, 117 (1903)

Man kann die Verhältnisse auch noch von einer anderen Seite betrachten. Die Form 2, deren Umwandlungstemperatur in G liegt, hat (siehe Heft I, S. 154 bis 158) einen Schmelzpunkt C_1 , der niedriger liegt als derjenige C der Form 1. Könnte man nun die Kurve EF oberhalb der Umwandlungstemperatur weit genug fortsetzen, so sollte dieselbe im Schmelzpunkt C_1 der Form 2 enden. Weil dieser niedriger liegt wie C , muß $C'F$ unterhalb CF liegen und ihr stabiler Teil FE den angegebenen Knick mit CF aufweisen.

Da eine Umwandlung oberhalb einer Umwandlungstemperatur viel weniger leicht verzögert wird als unterhalb derselben, so sind im allgemeinen Beispiele der metastabilen Lösungskurve $C'F$ sehr wenig beobachtet. Ein solches hat Beckmann¹⁾ beim Methylenjodid gefunden, das in zwei enantiotropen²⁾ Formen vorkommt, deren Schmelzpunktserniedrigungen er bestimmte. Er fand für die Form 1 mit dem höchsten Schmelzpunkt $C = 5,7^\circ$ die molekulare Erniedrigung (1 Mol. pro 100 g Jodid) 144° , und für die Form 2 mit dem niedrigeren Schmelzpunkt $C' = 5,23^\circ$ eine geringere Erniedrigung von 137° .

Dafs dies ganz allgemein bei enantiotropen Stoffen der Fall ist, wurde jungst von Bruni³⁾ bemerkt. Man beweist es am einfachsten auf folgende Weise. Wenn man die Schmelzwärme und Schmelztemperatur der Form 1 Q_1 und T_1 nennt, diejenigen der Form 2 Q_2 und T_2 , so ist (Heft I, S. 157)

$$Q_2 > Q_1 \text{ und } T_1 > T_2.$$

Daher wird

$$\frac{0,02 T_1^2}{Q_1} > \frac{0,02 T_2^2}{Q_2}$$

Deshalb ist die Schmelzpunktserniedrigung der Form 1 gröfser als diejenige der Form 2. Liegt der Schnittpunkt F der beiden Schmelzkurven bei genügend kleiner Konzentration der zugefügten Komponente B , so dafs man die Schmelzkurven CF und C_1F als Gerade betrachten kann, so liefs sich dieser Schnittpunkt

¹⁾ Zeitschrift phys. Chem. 46, 853 (1903). — ²⁾ Tammann giebt die Umwandlungstemperatur G auf $-6,5^\circ$ an. Krystallisieren u. Schmelzen, S. 280. — ³⁾ Rend. Accad. Lincei 13 [1], 481 (1904).

aus den beiden molekularen Erniedrigungen berechnen, und ebenso der Winkel der beiden Kurven in diesem Punkte.

Meistens werden jedoch die Kurven nicht Gerade sein und auch die Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung der zweiten Form ist wegen der Unkenntnis seines Schmelzpunktes unmöglich. Bestehen mehrere Formen nacheinander, so sind die Schmelzpunkte der nachfolgenden Modifikationen fast ausnahmslos unbekannt. In solchem Fall muß der Knick in F aus der Richtung der Lösungskurven in diesem Punkte abgeleitet werden.

Nun haben wir bereits oben eine allgemeine Beziehung für das Verhältnis der Konzentrationen der Lösungen zweier willkürlicher Stoffe in dem nämlichen Lösungsmittel abgeleitet, die für den Fall zweier einander schneidenden Lösungskurven die folgende Form annahm (S. 320):

$$l \frac{x_1}{x_2} = \frac{q}{2 T_s} \left(1 - \frac{T_s}{T} \right) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (15)$$

Darin waren x_1 und x_2 die beiden Konzentrationen, q die Differenz der Schmelzwärmen und T_s die Temperatur des Schnittpunktes.

Diese Gleichung¹⁾ ist hier auch auf den Fall zweier enantiotropen Formen anwendbar, q wird dann die Umwandlungswärme, T_s die Umwandlungstemperatur. Je größer die Umwandlungswärme ist, um so deutlicher muß also der Knick hervortreten.

Wie oben hervorgehoben wurde, gilt die Gleichung (15) nur dann für kleine und große Konzentrationen, wenn die Lösungskurven die ideale Gestalt haben.

Weil ideale Lösungskurven für verschiedene Lösungsmittel identisch sind wäre natürlich das Verhältnis auch vom Lösungsmittel unabhängig. Dieser Fall tritt aber bei Lösungen zweier verschiedener Stoffe selten ein²⁾, weil sowohl durch Abweichung der Lösungswärmen von der Schmelzwärme, wie durch Änderung der Molekulargröße in der Lösung meistens bedeutende Abwei-

¹⁾ van 't Hoff leitete für den speziellen Fall der polymorphen Formen dieselbe Formel ab. Vorles. 2, 129. Siehe auch Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 112 (1905). ²⁾ Dieses Heft, S. 321 ff.

chungen von den idealen Kurven auftreten. Beim Vergleich der Kurven zweier enantiotropen Formen ist die Änderung der Natur des Lösungsmittels aber insoweit gleichgültig, als die Differenz der Lösungswärmen, wie stark diese auch von den Schmelzwärmen abweichen, doch immer der Umwandlungswärme gleich bleibt und daher q in Gleichung (15) immer einen vom Lösungsmittel unabhängigen Wert hat.

Daher kann jetzt das Verhältnis der Löslichkeiten für verschiedene Lösungsmittel konstant sein ¹⁾, wiewohl die Löslichkeiten selber mehr oder weniger abweichen. Die zweite Voraussetzung, die gleiche Molekulargröße in beiden Lösungen, muß dafür aber erfüllt bleiben.

Als erste Untersuchung liegt diejenige von Meyer vor, der das Verhältnis der Löslichkeit von rhombischem zu monoklinem Schwefel bei zwei Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur bestimmte. Er fand:

Lösungsmittel	$x_r : x_m$ bei 25°	$x_r : x_m$ bei 13°
Chloroform	0,9954	0,9925
Benzol	0,9949	0,9971
Ather.	0,9961	0,9992

Es findet demnach gute Ubereinstimmung statt, wiewohl z. B. die Löslichkeiten in Benzol etwa zehnmal größer sind als in Ather.

II Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen im Falle der Monotropie

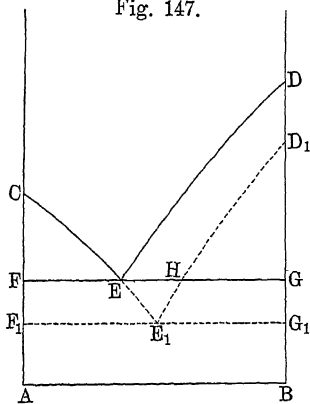
1. Schema derselben.

Weist eine der Komponenten oder beide die Erscheinung der Monotropie auf, so liegen die Dinge einfacher. Wir betrachten in Fig. 147 den Fall, daß nur die Komponente B in einer stabilen Form mit dem Schmelzpunkt D und in einer metastabilen mit dem Schmelzpunkt D' vorkommt. Ist letztere Form bei niedrigen

¹⁾ Ostwald ist auf anderem Wege zu diesem Schluß gekommen. Lehrb. allg. Chem. II, 2, 862

Drucken stets metastabil, und hat sie demnach den höchsten Dampfdruck (Heft I, S. 159 ff.), so muß auch wieder die Löslichkeit in der zweiten Komponente A für die metastabile Form größer sein wie für die stabile, und daher die Lösungskurve $E'D'$ rechts von oder, was auf dasselbe hinauskommt, unterhalb ED liegen; wenn wir nämlich die gewöhnliche Löslichkeit bei atmosphärischem Druck betrachten, und von eventueller Umkehrung bei höheren Drucken (Heft I, S. 187) absehen. Bei der Erstarrung der binären flüssigen Gemische wird man daher im normalen Falle entweder auf der Kurve CE der festen Komponente A oder auf der Kurve ED der stabilen Form von B den Anfang und auf der eutektischen Linie FEG das Ende der Erstarrung bekommen, wobei das stabile Konglomerat $A + B$ entsteht.

Fig. 147.



Bleibt dagegen die stabile Form B aus, so kann die Erstarrung auf der Kurve $E'D'$ zur metastabilen Form B' führen. Die Lösungskurve für festes A dehnt sich dann mit EE' aus und das Ende der Erstarrung findet auf der eutektischen Linie $F''E'G'$ zum Konglomerat $A +$ metastabiles B' statt.

Es treten infolgedessen eine Anzahl metastabiler Gebilde auf, deren Umwandlungsarten in stabile Gebilde mit B sich leicht übersehen lassen, wenn man nur in der Figur die Lage der metastabilen Gebiete mit denjenigen der stabilen vergleicht:

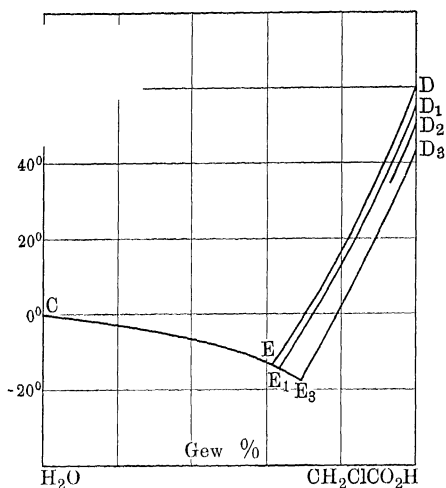
Gebiet	Metastabiles Gebilde	Stabiles Gebilde
$D' H G$	Lösung $+ B'$	Lösung $+ B$
$G H E' G'$	" "	$A + B$
$H E E'$	Lösung	$A + B$
$E' F' F' E'$	Lösung $+ A$	$A + B$
$G' F' A B$	$A + B'$	$A + B$

Liegen mehrere metastabile Formen der Komponente B vor, so bekommt man eine Reihe Kurven wie $D'E'$, dasselbe könnte auch noch an der Seite von A der Fall sein. Wäre m die Anzahl Formen von A und n diejenige von B , so wäre die Anzahl eutektischer Punkte mn , wovon jedoch nur der Punkt E stabilen Formen entspricht. Es würde dann ein und dasselbe System bei mehreren Temperaturen aus mehreren metastabilen Gebilden bestehen können.

2. Beispiele.

Das älteste Beispiel eines hierher gehörigen binären Systems erbringt die Untersuchung von Pickering¹⁾ über die Gefrierpunkte der wässrigen Lösungen der Monochloressigsäure. Dabei erwies sich, daß dieselbe in vier festen Formen auftreten kann

Fig. 148.



mit den Schmelzpunkten: $61,2^{\circ}$, $56,0^{\circ}$, $50,0^{\circ}$, $43,75^{\circ}$. Von dreien konnte die Schmelzkurve bis zu dem eutektischen Punkte fortgesetzt werden, wie Fig. 148 angiebt

Außerdem giebt es noch einzelne Beispiele bei solchen binären Systemen, worin zwei Verbindungen der Komponenten von derselben Zusammensetzung aber verschiedener Krystallform auf-

treten. Gewöhnlich ist dabei die Beziehung der Kurven weniger einfach wegen der größeren Anzahl fester Phasen. Ganz mit Fig. 148 stimmt jedoch die Schmelzkurve von $\text{JCl} + \text{J}$ überein, wenn man JCl mit B und J mit A vergleicht und höhere Chlorgehalte als JCl außer Acht laßt, also nur einen Teil des binären Systems als gesondertes System betrachtet (Stoutenbeker²⁾)

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 664 (1895) — ²⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 7, 152 (1889) und Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 11 (1889), 10, 183 (1892)

find eine stabile Form von JCl , die bei $27,2^\circ$, und eine metastabile, die bei $13,9^\circ$ schmilzt. Er konnte die beiden Schmelzkurven bis zu den eutektischen Punkten mit Jod verfolgen, die wie folgt gelegen waren:

	Schmelzpunkt $^\circ \text{C.}$	Eutektische Temperatur $^\circ \text{C.}$	Eutektische Lösung
$\text{JCl } \alpha$	27,2	7,9	0,66 Cl auf
$\text{JCl } \beta$	13,9	0,9	0,72 1 Atom J

Bei den Salzlösungen konnte ich¹⁾ die genaue Lage der Lösungskurven von zwei Formen des Hydrats $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bestimmen und fand dieselben über ihre ganze Ausdehnung fast parallel, die Löslichkeit der metastabilen Form ist die gröfsere. Später fanden van 't Hoff und Meyerhoffer²⁾ eine ähnliche Sachlage bei zwei Octohydraten von MgCl_2 . Aus älterer Zeit haben wir bereits die Beobachtungen von Loewel (l. c. S. 433) an den beiden Heptahydraten von Na_2CO_3 und von MgSO_4 ; auch er fand nahezu parallele Kurven, bestimmte aber ihre Endpunkte nicht.

3 Beziehungen zwischen den Lösungskurven.

Sind die Schmelzpunkte der beiden Formen bestimmbar, so kann man zuerst die Lage der beiden Kurven in dieser Nähe miteinander vergleichen. Schenck³⁾ machte die Bemerkung, dafs, wenn die metastabile Form unter Wärmeentwicklung in die stabile übergeht, und die Schmelzpunkte D und D' (Fig 147) nicht zu weit voneinander entfernt sind, die molekulare Schmelzpunktseinniedrigung der metastabilen Form die gröfsere sein wird, also die Kurve $D'E'$ starker abfallen wird als DE . Man hat dann nämlich

$$J = \frac{0,02 T_1^2}{Q} \quad \text{und} \quad \Delta_1 = \frac{0,02 T_1^2}{Q_1}$$

Q_1 ist dann kleiner als Q und wenn T_1 nur sehr wenig kleiner ist als T , wird $\Delta_1 > \Delta$. Er fand dies bei den beiden

¹⁾ Rec Trav Chim Pays-Bas 8, 14 (1889) und Zeitschr f phys Chem. 4, 33 (1889) — ²⁾ Zeitschr f phys Chem 27, 75 (1898) — ³⁾ Ibid 33, 445 (1900)

Formen des m-Nitro-p-acetoluids bestätigt; die stabile Form schmilzt bei $93,3^{\circ}$, die labile bei $91,6^{\circ}$. Die Depressionen (durch Oxalsäuredimethylester) waren:

$$\Delta = 87, \quad \Delta_1 = 99,$$

also diejenige für die metastabile Form die größere. Indem man die Anfangsteile der beiden Schmelzkurven als Gerade betrachtete, konnte man dann durch Extrapolation die Temperatur berechnen, bei der die verlängerten Kurven sich begegnen wurden. Dieser Punkt, 106° , wäre dann die (labile) Umwandlungstemperatur der beiden festen Formen, welche oberhalb der beiden Schmelzpunkte gelegen wäre (Heft I, S. 159). Bruni (l. c. S. 437) fand ebenso für o-Nitrobenzaldehyd:

	Schmelzp.	Δ
Stabile Form	43°	72
Metastabile Form	$40,3^{\circ}$	79

Auch er meinte, daß das steilere Abfallen der Kurve der metastabilen Form für monotrope Stoffe kennzeichnend sei.

Schenck hat jedoch diese Sachlage bei Monochloressigsäure (mit Naphtalin) nicht konstatieren können, ebenso wenig ist der Richtungsunterschied bei den Kurven von Pickering beobachtbar, obwohl nach den von diesem Autor bestimmten Schmelzwarmen die Erniedrigungen für α - und β -Saure waren

$$\Delta = 60,7, \quad \Delta_1 = 65,1.$$

Auch die erwähnten parallelen Salzkurven folgen der Regel nicht.

Es ist aber unschwer zu zeigen, daß dieselbe keine allgemeine Gültigkeit haben kann. Zunächst gilt sie nur, wenn die metastabile Form unter Wärmeentwicklung in die stabile übergeht und daher die Schmelzwärme der letzteren die größere ist. In allen bis jetzt untersuchten Beispielen war dies auch der Fall. Es ist jedoch, wie ich oben (Heft I, S. 178) bemerkte, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß es metastabile Formen giebt, für die kein Umwandlungspunkt bei Dampfdruck — und demnach auch nicht neben Lösung bei niedrigem Druck — möglich ist.

Aber auch, wenn ein solcher Punkt oberhalb der beiden Schmelzpunkte vorhanden sein kann, folgt daraus nicht notwendig, daß der angeführte Richtungsunterschied der beiden Kurven besteht. Denn wenn der Unterschied der beiden Schmelzpunkte nicht sehr gering ist, dagegen die Umwandlungswärme $q = Q - Q_1$ klein, so könnte $\Delta > \Delta_1$ sein. Molekulartheoretisch liefse sich das so deuten, daß wegen des großen Temperaturunterschiedes auf den beiden Losungskurven bei gleicher Konzentration der Unterschied im inneren Zustande der beiden gesättigten Lösungen so groß wäre, daß die eine Kurve viel mehr von der idealen Richtung abweiche als die andere, und damit auch die Richtungs-differenz geändert wäre.

Ein Beispiel finden wir bereits bei den Kurven der beiden JCl-Formen. Nach den von Stortenbeker bestimmten Schmelzwarmen sollte die molekulare Erniedrigung der Schmelzpunkte für JCl α und β

$$109,8 \quad \text{und} \quad 117,6$$

betragen. In Wirklichkeit sind die Kurven, die durch Zusatz von Jod entstehen, zuerst parallel, nähern sich bei weiterer Erniedrigung jedoch einander deutlich, zeigen also gerade das Umgekehrte von dem Verhalten, das man aus den Erniedrigungen erwarten konnte.

Bei den hydratischen Salzen sind meistens nur ziemlich kleine Teile der ganzen Losungskurven realisierbar, und daher wird vielfach aus ihrer Lage gar kein Schluß auf die mögliche Existenz ihres (metastabilen) Umwandlungspunktes zu ziehen sein. Es bleibt jedoch jedenfalls für die Losungskurven einer stabilen und metastabilen Form auch bei monotropen Stoffen dieselbe Beziehung bestehen, welche für enantiotrope Stoffe galt, daß nämlich das Verhältnis der beiden Löslichkeiten bei jeder Temperatur einen vom Lösungsmittel unabhängigen Wert hat. Man hat dafür jetzt nicht die Formel (15), sondern die Formel (12) (S. 316) anzuwenden, weil die beiden Kurven keinen Schnittpunkt haben. In der Formel ist jetzt q wieder die Umwandlungswärme, aber unabhängig vom Lösungsmittel, was bei der früheren Anwendung nur bei idealen Losungskurven der Fall war.

Der letzte Term der Gleichung (12) braucht nicht bekannt zu sein, da er jedenfalls eine Konstante ist. Es liegen bis jetzt keine Anwendungen vor.

III. Andere Phasengleichgewichte bei polymorphen Stoffen.

Im Vorhergehenden wurden die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen bei polymorphen Stoffen in binären Gemischen besprochen, so weit sie sich beim Drucke einer Atmosphäre vollzogen; es waren dies diejenigen, über welche einzelne Untersuchungen vorlagen.

Wir begegneten bei den enantiotropen Stoffen als neuen Gleichgewichten den Systemen aus zwei festen Phasen der einen Komponente neben Lösung oder neben der anderen festen Komponente.

Es fragt sich jetzt, wie sich diese Gleichgewichte durch Druck ändern. Wenn wir diese Änderung nicht nur als Druckerhöhung, sondern auch als Druckerniedrigung anbringen, kommen noch als neues Gleichgewicht die beiden festen Phasen der einen Komponente neben binären Dämpfen dazu.

Es ließe sich der Zusammenhang aller dieser Phasenkomplexe, und auch derjenigen, welche im Falle der Monotropie auftreten, wieder am besten übersehen, wenn man für diese komplizierteren Umstände die nötigen Änderungen an der in § 3 entwickelten Raumfigur anbrächte

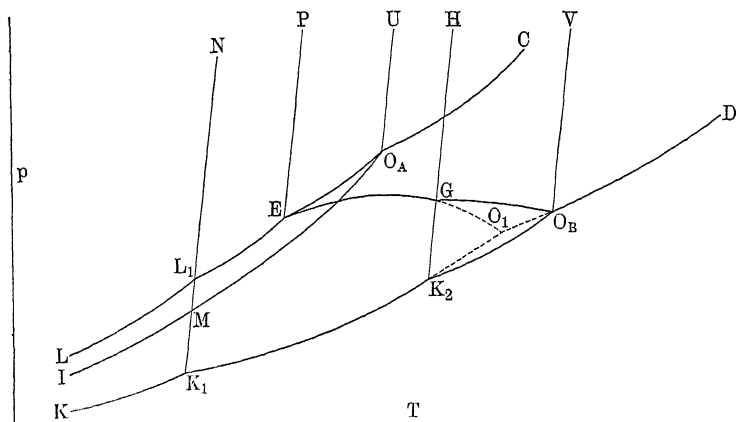
Wir wollen jedoch hierauf nicht ausführlich eingehen, weil der Gegenstand bis jetzt nicht studiert wurde, sondern nur auf ein paar Punkte die Aufmerksamkeit lenken, und zwar an der Hand der p, t -Projektion einer Raumfigur, welche für den Fall gelten wurde, daß die Komponente B zwei Umwandlungen aufweist, wovon die eine oberhalb, die andere unterhalb der eutektischen Temperatur der binären Gemische fällt. B ist nun wieder, wie in der einfachen Raumfigur, die am schwersten flüchtige Komponente. Die Fig. 149 giebt ein schematisches Bild eines solchen Falles. Aus einem Vergleich mit Fig. 64, S. 130 gehen am besten die Änderungen hervor.

Die Kurve $K O_B$ für festes B + Dampf ist jetzt in drei

Kurven für die drei Formen von B zerlegt, die sich in den Umwandlungspunkten K_1 und K_2 schneiden.

Von K_2 geht dann für das Gleichgewicht der festen Phasen B_1 und B_2 die Kurve K_2GH aus. Sie stellt in dem Teil K_2G zu gleicher Zeit die Projektion einer Raumkurve dar für die Dämpfe, die mit $B_1 + B_2$ koexistieren können; ihr oberer Teil GH bedeutet ebenso die Projektion einer Raumkurve für die Lösungen, welche damit koexistieren. Diese Raumkurve teilt die

Fig. 149.



Lösungsfläche PEO_BV in zwei Teile, welche die mit B_1 resp. B_2 koexistierenden Lösungen darstellen. Ebenso ist die Raumkurve EGO_B für die Lösungen und Dämpfe in zwei Teile zerlegt, zu welchen B_1 resp. B_2 gehören. Der Punkt G ist hier rechts vom Maximum in der Kurve gewählt, dies konnte jedoch auch anders sein. GO' ist die Verlängerung von EG und wurde zum metastabilen Schmelzpunkt O_1 von B_2 führen.

Im zweiten Umwandlungspunkt K_1 fangt noch die Kurve $K_1 L_1 N$ für festes $B_2 + B_1$ an. Ihr unterer Teil $K_1 L_1$ ist zu gleicher Zeit die Projektion der Kurve der Dämpfe, die mit beiden koexistieren können, während der Teil MN zu gleicher Zeit die Abgrenzung der p, t -Werte darstellt, für die festes A entweder neben festem B_2 oder B_1 bestehen kann.

Bei M ist kein Knick in der Kurve IO_1 für festes A +

Dampf, bei L_1 dagegen wohl zwischen den Kurventeilen LL_1 und L_1E , welche für $A + B_3 + \text{Dampf}$ resp. $A + B_2 + \text{Dampf}$ gelten.

Fährt man bis zu noch höheren Drucken fort, so kommt bei polymorphen Stoffen nach § 11 und 12 des ersten Heftes noch die Möglichkeit eines Tripelpunktes für zwei feste Phasen neben Flüssigkeit oder neben einer dritten festen Phase und von dort ausgehend die Möglichkeit neuer Gleichgewichtskurven dazu.

Ist es wieder die Komponente B , bei welcher dies stattfindet, so kommt in den Gemischen mit A entweder die Möglichkeit der Koexistenz neuer fester Phasen von B neben Lösungen oder neben festem A dazu. Es wäre nicht schwer, auch für derartige Fälle Abänderungen der einfachen Raumfigur zu entwerfen. Dabei würde es sich immer herausstellen, daß die neuen p, t -Gleichgewichtskurven sowohl für festes A als für die binaren Lösungen, die mit zwei festen Formen von B koexistieren, immer genau mit den Kurven für das Gleichgewicht der festen Formen von B für sich allein übereinstimmen würden; wenigstens wenn die Voraussetzung gültig bleibt, daß auch die bei höheren Drucken neu auftretenden Formen von B keine beobachtbare Quantität von A in sich aufnehmen.

Berichtigungen und Ergänzungen.

Zu Seite 47:

Neuerdings sind von Perman (Journ. Chem. Soc. 83, 1168 [1903]) an Lösungen von NH_3 in H_2O bei Temperaturen von 0° bis 60° die Partialdrucke bestimmt worden, wo it also auch die Dampfkonzentration berechnet werden kann. Es geht daraus hervor, dafs bereits bei 40° die Flüssigkeitskurve von D aus viel stärker ansteigt als bei 0° (Fig. 19). Dagegen ist der Unterschied zwischen Lösung und Dampf noch sehr grofs:

Lösung	Dampf
2,0	41,3 Mol-Proz. NH_3
5,0	61,2 " "
10,0	79,6 " "
15,0	88,2 " "
20,0	93,1 " "

Zu Seite 53

In der letzten Zeit habe ich Versuche anstellen lassen über Druck und Zusammensetzung der Dämpfe aus flüssigen Gemischen von Cl mit S und Br mit J, woraus sich sehr deutlich der Einfluss von Verbindungen wie S_2Cl_2 , SCl_2 , BrJ auf die Gestalt der Kurven ergibt (Vorl Mitt Verslag Kon Akad Wet. Amsterdam, Mai und September 1903) van Laar hat die Sache theoretisch untersucht (Zeitschr f phys Chem 47, 129 [1904]). Ich komme am Schlufs des zweiten Buches (im dritten Hefte) auf diese Sachen zurück

Zu Seite 66

Eine neue Reihe organischer Flüssigkeitspaare mit steigenden Siedekurven findet sich bei Holley (Journ Amer. Chem. Soc 24,

448 [1902]). Die eine Komponente wird stets von Amylverbindungen gebildet

Zu Seite 71:

Die Tabelle der Siedekurven mit Minimum kann durch folgende Beispiele von Holley ausgedehnt werden:

				T_m	x_m Proz
Amylalkohol	129°	mit Amylbromid	118° . .	116°	87,3
Isobutylalkohol	105	"	" 118 .	103,4	36
Propylalkohol	95,5	"	" 118 . .	94	29,3
Amylalkohol	129	" Amyljodid	146 .	127	48,0
Isobutylalkohol	105	"	" 146 . .	104,7	8
Propylalkohol	95,5	"	" 146 .	95,6	6

Zu Seite 77:

Note 6. Statt S. 45 lies S. 52.

Zu der Tabelle der Mischungen mit Maximumsiedepunkt sind folgende Beispiele von Gardner (Berl. Ber. 23, 1587 [1890]) hinzuzufügen:

				T_m	x_m Proz
Picolin	134°	mit Essigsäure	118° .	146°	60
Picolin	134°	mit Ameisensäure	100° .	158	75
Triäthylamin	89°	mit Essigsäure	118°	162	80

Chinolin, Anilin und Dimethylanilin gaben mit denselben Säuren keine Maxima.

Weiter noch ein Beispiel von Ruff (Berl Ber 37, 673 [1904])

SbF_5 155° mit SbF_3 319° T_m 390° x_m 67 Proz SbF_5

Zu Seite 88

Für die kritischen Erscheinungen an Lösungen schwer flüchtiger Stoffe siehe S 369 ff

Zu Seite 113

Zeile 21 von oben Statt Partialdruck lies Totaldruck

Zu Seite 117

Vergl für die hier beschriebenen Erscheinungen auch S 371 ff.

Zu Seite 137

Note 1 hinzuzufügen Vergleiche S 348 und 354

Zu Seite 141:

Statt der vier letzten Zeilen ist zu lesen: Jedoch muß dann die gleichzeitige Ausscheidung von $S_A + S_B$ aus der Lösung P noch mit Volumverkleinerung verbunden sein, wie später (S. 420) näher bewiesen werden soll.

Zu Seite 145

Zu Zeile 5 von unten hinzuzufügen: Siehe S. 331 und 349.

Zu Seite 156:

Note 1 zu lesen. In § 5 kommen wir auf diese Fragen zurück.

Zu Seite 185.

Note. Die Zeitschr. „The Metallographist“ hat seit Januar 1904 ihren Titel gewechselt in „The Iron and Steel Magazine“.

Zu Seite 196:

Eine Bibliographie der Untersuchungen über die Metalllegierungen hat Sack: (Zeitschr. anorgan. Chem. **35**, 249 [1903]) gegeben.

Zu S. 200:

Seit der Drucklegung erschien eine Arbeit von Puschin (Zeitschr. anorgan. Chem. **36**, 201 [1903]), über Schmelzkurven der Amalgame von Sn, Zn, Bi. Es folgt hieraus, daß die Schmelzkurve dieser Metalle sich bis nahe an den Schmelzpunkt des Quecksilbers ausdehnt. Die Lage des eutektischen Punktes fällt damit fast zusammen, die Kurven haben etwa die Gestalt wie die Kurve Fig. 105, S. 300, welche in meinem Laboratorium für das System Sn—Hg bestimmt wurde. Bei den Amalgamen von Pb und Cd wurden Mischkrystalle konstatiert; dieselben kommen in Heft III zur Sprache.

Zu S. 216

Note 1 Statt § 5 lies § 6.

Zu Seite 217

Zeile 4 von unten. Statt § 4, VI lies S. 382.

Zu Seite 222

Zeile 20 von unten. Statt oben lies: unten

Zu Seite 225:

Statt Zeile 20 bis 22 von oben lies Wollen wir in § 5 besprechen (S. 328 ff)

Zu Seite 226:

Zeile 10 von unten. Statt § 4, VI lies: § 5, IV (S. 368).

Zu Seite 228:

Zeile 5 von unten. Statt § 5 lies: § 6.

Zu S. 234:

Zeile 8 von oben. Statt § 5 lies: § 6.

Zu Seite 235:

Schmelzkurven von PbCl_2 mit KCl oder NaCl sind von Appelberg bestimmt worden. (Zeitschr. anorgan. Chem. 36, 63 [1903]).

Zu Seite 242:

Zeile 2 von unten Nach altbekannter metallurgischer Erfahrung sind die Metallsulfide nur sehr beschränkt in geschmolzenen Silikaten löslich und scheiden sich daraus als zweite flüssige Schicht ab. Siehe eine Übersicht bei Vogt (Die Silikatschmelzlosungen, S. 96 bis 101).

Zu Seite 246:

Zeile 4 von unten. Statt § 4, VI lies: § 5, V, VI.

Zu Seite 246:

Nachdem ich meine Bemerkungen über die Erstarrung geschmolzener Gesteine bereits geschrieben hatte, erschien eine neue bedeutungsvolle theoretische und experimentelle Untersuchung von Vogt (Die Silikatschmelzlosungen, Christiania 1903), welche ganz die von mir entwickelten Gesichtspunkte akzeptiert und an der Hand derselben sowohl die Resultate einer umfangreichen Untersuchung über die Erstarrungsprodukte künstlicher Schmelzen als die Ergebnisse der neueren Untersuchungen über natürliche Mineralienbildung zu erklären versucht

Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Mischkrystallen und kommt daher im dritten Heft zur Sprache

Für die binären Silikatgemische, die bei der Erstarrung einen eutektischen Punkt geben, hat er an mehreren Reihen konstatiert, daß die Krystallisationsfolge nur von der Konzentration abhängig ist, daß dasjenige Mineral, welches in der Schmelze im Überschufs im Verhältnis zu dem eutektischen Gemenge vorhanden ist, zuerst krystallisiert, und daß die Konzentration des Eutekti-

kums mit den Schmelzpunkten der beiden Komponenten zusammenhangt. Er hat durch die Bestimmung mehrerer Reihen der Schmelzpunkte von Gemengen konstatiert, daß auch bei den Silikaten die Erniedrigung pro Mol.-Proz. sich etwa bewegt zwischen $2,5^{\circ}$ und 5° (ebenso wie bei anderen Salzgemischen, S 239). Bei gleich hohen Schmelzpunkten der beiden Mineralien liegt dann das Eutektikum etwa in der Mitte, bei zwei Mineralien mit weit voneinander entfernten Schmelzpunkten am nächsten dem Mineral mit dem niedrigen Schmelzpunkt.

Dies geht z. B. aus folgenden Befunden von Vogt hervor:

System		Schmelzpunkte der Komponenten	Gehalt des Eutekti- kums an A Proz Gewicht
A	B		
Diopsid	Ca-Metasilikat .	1200 und 1220°	55
Mehlhith	Anorthit . .	1050 " 1200	65
Augit	Olivin . . .	1200 " 1400	70
Mehlhth	Olivin . .	1050 " 1400	74
Orthoklas	Quarz .	1155 " 1750	74,25

Letzteres Gemisch stellt den Schriftgranit dar. Teall hatte bereits ausgesprochen, daß derselbe wegen seiner Struktur mit einer eutektischen Mischung übereinstimme, Vogt zeigte nun durch eine Reihe Analysen, daß das quantitative Verhältnis zwischen Feldspat und Quarz mit 1,5 bis 2 Proz. Genauigkeit konstant ist. Hiermit stimmt weiter noch, daß bei Gemengen mit einem sehr hoch schmelzenden Mineral wie Spinell oder Korund das Eutektikum wohl mehr als 95 Proz. des leichter schmelzenden enthält, somit das andere bereits bei kleinem Gehalt doch zuerst auskristallisiert

Zu Seite 250

Zeile 5 von unten Statt § 5 lies § 6.

Zu Seite 262

Note 1 Statt 36 (1903) lies 37 (1904)

Zu Seite 314

Zeile 2 von oben Hinzuzufügen wie beim Eis.

AUTORENREGISTER.

A.

Abegg 172, 174, 315.
 Alder Wright 196
 Allan 46, 51
 Ampola 254.
 André 77, 95, 96
 Andrews 81
 Appelberg 456
 Arctowski 228, 229, 249, 250, 251,
 254, 298
 Arnold 184
 Aronstein 249
 Arrhenius 78
 Aten 248

B.

Baly 64.
 Bancroft 64, 73, 103, 116
 Barendrecht 312
 Barus 410, 428
 Battelli 243, 246, 357, 408, 410
 Becke 246
 Beckmann 58, 78, 79, 226, 249, 251,
 252, 442
 Behrens 184, 209, 211
 van Bemmelen 246
 Biltz 42, 223
 Blagden 267
 Bodlander 315
 Bogojawlensky 172 — 174
 Boudouard 240
 Boulouch 213
 Bougeois 241
 Braun 397, 398, 408
 Brauns 243, 246, 357, 408, 410
 Brown 63 — 66, 93
 Bugelmann 232
 Bruner 176
 Bruni 442, 448
 Buchanan 69
 Buchner 383
 Bugnet 39, 93, 294
 Bunsen 67, 242 — 245, 356 — 358, 407
 — 409, 427

Bussy 39, 93, 294
 Byl 194
 van Bylert 184, 248, 249

C.

Cailletet 81, 370
 Cameron 58
 Carnelley 315, 322 — 324
 Carveth 58, 64 — 66, 233.
 Caubet 48, 87, 97
 Centnerszwer 229, 366 — 370, 376 — 378,
 383.
 Chambers 313
 Charpy 169, 184, 209, 211, 401, 404
 le Chateher 119, 140, 141, 184 — 187,
 234, 240, 269 — 274, 285 — 287, 292,
 396, 440
 St Claire Deville 338
 Cohen 352
 Colandeau 370
 Colson 323
 de Coppet 179, 218, 219, 223, 267, 312,
 437, 439
 Cossa 250
 Crompton 254, 278, 281, 282
 Cunaeus 20, 27, 29
 Cundall 52
 Curie 181

D.

Dahms 220, 254, 257, 260, 261, 273, 278,
 280, 291, 292, 415, 420
 van Dallsen 41
 Daubree 338
 Debray 51
 Dieterici 11, 46
 Ditmar 47
 Dolezalek 46
 Dolter 241, 245, 357, 358, 383
 Drucker 176
 Duhem 21, 26, 29, 31, 37, 45, 46, 81
 — 83, 273
 Dupre 294

E.

Ebersole 64, 66, 72, 73, 76
 Etard 216, 217, 223, 228, 229, 248, 250,
 254, 257, 259, 260, 279, 280, 285, 299,
 382, 439, 441.
 Eversheim 117, 230
 Ewing 180
 van Eyk 184, 219, 233, 238, 433, 437.

F.

Favre 294, 401
 Fay 200.
 Findlay 326, 328.
 Fischer 266.
 Forch 279, 297, 300
 Fouquet 240
 Franklin 227
 Friedel 52, 53, 57, 77, 96.

G.

Gahl 46.
 Gardner 454.
 Gauss 51
 Gautier 199, 200, 357
 Gay-Lussac 66, 179, 438
 Gerlach 41, 64, 68, 397, 401
 Geinez 172, 181, 441
 Gibbs 6, 8, 35, 56, 273, 413, 439
 Goldschmidt 51, 309.
 Gouy 203.
 Groschuff 352.
 Guldberg 154, 161, 217, 398, 408, 424
 Guthrie 31, 39—41, 161, 197, 199, 216
 — 219, 225, 232, 233, 243, 294, 356,
 358, 400, 418, 423

H.

Hagenbach 117, 230
 Hallock 167
 Hammerl 221
 Hannay und Hogarth 117, 370, 382, 384
 Hantzsch 51
 Hartman 19, 21, 70, 88, 99.
 Haywood 61, 71
 Heintz 252
 Helff 213
 Henry 321
 Herschkowitsch 190, 193, 194, 207, 209
 van Heteren 300, 302
 Heycock und Neville 196, 198, 199, 200,
 203
 Heyn 181
 Hussink 237, 238
 van t Hoff 5, 267, 270, 275, 308, 309,
 370, 398, 411, 413, 417

Hortsema 212
 Holleman 263—265, 322, 324.
 Holley 453, 454.
 Hollmann 64, 261, 262.
 Hulett 188, 394.

I. J.

Iddings 410
 Jackson 64.
 Jaeger 194, 264, 281
 Jahn 311.
 Jones 223, 312, 313
 Jüptner 283.
 Just 67

K.

Kahlbaum 95
 Kahlenberg 42, 223, 227
 Kapp 199, 209.
 Keiser 266.
 Khanikoff 32.
 Knietsch 44, 75.
 de Kock 351.
 Kohnstamm 19, 21, 23, 26, 28, 29, 41,
 64, 69.
 Konowalow 14, 19, 25, 30, 31—36, 39,
 40, 42, 44, 65, 70, 73, 74, 92, 95.
 Koster 181
 Kraus 227.
 Kremers 314, 401, 402.
 Kuenen 36, 53, 70, 71, 81—83, 87, 88,
 90—92, 96, 97, 102, 137, 347, 348.
 Kurloff 261.
 Kurnakow 199, 200, 209.

L.

van Laar 191, 237, 238, 273, 274, 276,
 292, 294, 299, 300, 302, 303, 308, 309,
 398, 408, 421, 424, 425, 453
 Lagonio 243, 244, 410
 Laszcynski 228.
 Laurie 189
 Lecoq de Boisbandran 402—404.
 van der Lee 39
 Legrand 68, 347.
 Lehtfeldt 1, 21, 24, 37, 92
 Levöl 210
 Levy 240
 Lincoln 116
 Lindeck 194
 Lindeberger 22, 31, 41, 229, 281, 400
 List 263
 Lobry de Bruyn 77, 227, 321
 Locke 315
 Loewel 438, 447
 Loewinson Lessing 242—244, 357, 410
 Lorenz 232

Louguinine 32, 207.
 Ludwig 242
 Lunge 75
 Luther 25.

M.

van Maarsseveen 309.
 Maey 195, 209.
 Marckwald 267.
 Maigules 24—26, 32, 37, 45.
 Marignac 57, 75.
 Martens 184.
 Martinetti 253, 294
 Matthiessen 186, 187, 195, 196, 240.
 Mazzoto 203, 295, 302
 Mendeleeff 401.
 Meunier 240
 Meyer 443, 444
 Meyerhoffer 246, 342, 439, 447.
 Michael 263.
 Miolati 254, 257.
 Moissan 213, 342
 Moller 407.
 Moore 172, 174
 Morozewicz 245.
 Muller 436, 439.
 Murray 312

N.

Nernst 5, 52, 54, 78, 79, 93, 172, 174,
 190, 191.
 Nicol 439.
 Noyes 65, 71, 176, 308, 309, 315

O.

Offer 219, 221.
 Ogg 190
 Orndorff 58
 Osmond 164, 184, 185, 209, 211
 Ostwald 5, 25, 31, 48, 52, 179—181,
 315, 439, 444
 Ötling 409
 Oudemans 401

P.

Palazzo 253, 294
 Pater no 253, 254, 258, 260
 Pawlewski 255
 Pelouze 66.
 Perman 453
 Person 236, 302
 Petterson 405
 Pettitt 71—73
 Pfandler 219.
 Pickardt 172
 Pickering 219, 220, 224, 251, 257, 260,
 297, 299, 400, 446, 448
 Planck 88, 273

Plucker 15, 19.
 Pomeranz 267
 Ponsot 218.
 Poulenc 232.
 Puschin 300, 455.

Q.

Quint 37, 38, 70, 71, 90, 102.

R.

Rabe 314, 439
 Ramsay 326
 Raoult 9, 10, 27, 31, 40, 174, 255, 267, 272.
 Rayleigh 64.
 Regnault 19, 46
 Reinders 191, 195, 226.
 Remsen 262, 263.
 Retgers 233, 247, 252.
 Richards 181.
 Riche 195.
 Roberts-Austen 184, 196, 199, 200, 203,
 204, 209, 211, 212, 283.
 Robertson 283.
 Roloff 254—257, 422, 424, 425
 Roozeboom (Bakhuus) 46, 55, 66, 75, 103,
 129, 130, 217, 221, 269, 270, 350, 384,
 412—415, 418, 421, 439, 447, 453.
 Roscoe 36, 45—47, 57, 74—77, 94, 95.
 Rossi 314, 325.
 Roth 282, 284, 311.
 Rudberg 161, 197, 199
 Rudolph 308.
 Rudorf 218, 219, 221—223, 312
 Ruff 234, 239, 240, 285, 454.
 Ryland 64, 72, 77, 92.

S.

Sack 455
 Salkowski 251
 Sauven 181.
 Schaffgotsch 169, 232
 Schar 255.
 Schenk 181, 136, 147.
 Schenk 180
 Schill 401—404
 Schoch 180
 Schonfeld 66
 Schott 231
 Schreinemakers 21, 32, 39, 41
 Schroder 251, 257, 260, 271—273, 277,
 279—281, 285
 Schukarew 207
 Schwarz 136, 139
 Sebaldt 51
 Seger 240
 Sefschelow 32.
 Shepherd 193, 209

Sims 47.
 Smits 41, 42, 58, 68, 78, 262, 350, 352,
 353, 363, 372, 373, 376, 377, 379, 381,
 383, 384, 388, 390—393.
 Sorby 184, 408, 410.
 Soret 46, 242.
 Speyers 254, 281, 297.
 Spring 167, 295.
 Ssobilewa 182.
 Stackelberg 398, 408.
 Stead 184.
 Stoffel 209.
 Stork 181.
 Stortenbeker 180, 446, 449
 Sydney Young 23, 59, 63, 64, 66, 71, 73.

T.

Tammann 91, 423, 430, 442
 Tayler 207.
 Taylor 20, 32
 Teall 243, 457.
 Thayer 71, 75, 77, 92, 95.
 Thomsen 307.
 Thomson 321, 408.
 Thorpe 36
 Tilden und Shenstone 215
 Timofejeff 227.
 Tolloczko 176, 227.
 Traube 338.

U.

Ussow 434, 438.

V.

Vagt 51
 Valson 401.
 Verschaffelt 88.
 Viguan 253

Villard 99, 100.
 Viola 182.
 de Visser 253
 Vogt 245, 427, 428, 432, 456, 457.

W.

van der Waals 1, 5, 6—9, 11, 23—26,
 29—31, 38, 40, 43 48, 50, 56, 73, 78,
 81, 82, 90, 91, 96, 100, 269, 270, 273,
 292, 293, 307, 325, 326, 373, 384, 385,
 387, 388, 391, 393.
 Walden 227, 229, 230, 383.
 Walker 322, 324.
 Watts 47.
 Weber 181, 189.
 Wegscheider 53.
 Weld 199.
 Werner 227.
 Whitney 176.
 Wiedemann 169.
 Wiesengrund 199.
 Wildemann 173, 174, 176.
 Willows 189
 Winkelmann 36, 294.
 Wood 322, 324
 Wonkoloff 32
 Wulff 182.
 Wullner 30, 398.

Y.

Young 64, 326

Z.

Zawidzki 19—21, 28—30, 37, 43—45,
 48, 93, 95, 434, 437.
 Zirkel 241, 244.

REGISTER DER BINÄREN SYSTEME.

A.

- Aceton-Antrachinon 377.
 — -Ather 27, 64.
 — -Aethylalkohol 64.
 — -Benzol 64
 — -Chloroform 43, 44, 75, 77.
 — -Kampher 71.
 — -Kohlensäure 342
 — -Methylalkohol 71.
 — -Naphtalin 116.
 — -Oxybenzoesäure 322.
 — -Phenol 41.
 — -Schwefelkohlenstoff 37
 — -Tetrachlorkohlenstoff 71
 — -Wasser 32, 64
 Acetaldehyd-Paraldehyd 64, 261
 Acetylen-Athan 36, 90
 — -Kohlensäure 88.
 Acetylendijodide 264
 Alaun-Wasser 408
 Alkalchloride-Wasser 42, 68.
 Alkalisalze-Wasser 284, 313.
 Alkohole-Dibrombenzol 260
 Alloximsäure-Hydroximsäure 263
 Aluminium-Blei 196.
 — -Cadmium 196.
 — -Wismut 196
 — -Zink 199, 203, 207, 209
 Ameisensäure-Anilin 154.
 — -Chinolin 454.
 — -Dimethylamin 454
 — -Picolin 154
 — -Pyridin 77 95.
 — -Triäthylamin 454
 — -Trimethylamin 77 95
 — -Wasser 44, 77, 95
 Amidoessigsäure-Wasser 284
 Ammon-Wasser 51
 Ammonia-Ammoniumbromid 413
 — -Anthrachinon 383
 — -Cyanwasserstoff 53
 — -Kohlensäure 53
 Ammonia-Schwefelwasserstoff 53.
 — -Wasser 47, 51, 66, 67, 453.
 Ammoniumbromid-Wasser 220, 403.
 Ammoniumchlorid-Wasser 220, 402
 — 404, 408
 Ammoniumhydrosulfat-Wasser 217.
 Ammoniumjodid-Wasser 220
 Ammoniumnitrat-Silbernitrat 233, 434,
 437, 438, 440.
 — -Wasser 217, 220, 252, 402, 403, 435,
 436, 439
 Ammoniumsulfat-Wasser 220
 Amylalkohol-Amylbromid 454
 — -Amyljodid 454
 Amylbromid-Isobutylalkohol 454
 — -Propylalkohol 454
 Amylen-Aethylalkohol 31
 — -Bromwasserstoff 53
 Amylen-Isobutylalkohol 154
 — -Propylalkohol 154
 Anorthit-Melilit 157
 Anthracen-Ather 377
 — -Schwefeldioxyd 377
 Anthrachinon-Athylacetat 377
 — -Schwefeldioxyd 366, 376
 Antimon-Blei 199, 209, 283
 — -Zink 196
 Antimonjodid-Methylenjodid 252
 Antimonpentaffluorid-Antimontrifluorid
 454.
 Arsenbromid-Arsenjodid 233, 247
 — -Quecksilberjodid 247
 — -Zinnjodid 233, 247
 Arsenjodid-Methylenjodid 252
 Athan-Chlorwasserstoff 37, 71, 90, 91, 102
 — -Stickstoffoxyd 36, 70 71, 90, 91
 — -Kohlensäure 36, 90, 91, 137, 348
 Ather-Alizarin 383
 — -Anilin 31
 — -Anthrachinon 376, 379 — 381 390,
 391
 — -Aethylbenzoesäure 30, 64
 — -Aethylbenzoat 31

Ather-Benzol 64
 — -Borneol 377.
 — -Chlorwasserstoff 71.
 — -Chloroform 41, 43.
 — -Essigsäure 258
 — -Jod 251, 298
 — -Kampher 116.
 — -Kohlensäure 341
 — -Methylalkohol 64
 — -Methylsalicylat 31.
 — -Naphtalin 116, 297
 — -Nitrobenzol 31
 — -Oxybenzoesäure 322, 377.
 — -Schwefel 298, 444.
 — -Schwefelkohlenstoff 39
 — -Terpentin 31
 Athylacetat-Athyljodid 37.
 — -Athylpropionat 23, 64.
 — -Tetrachlorkohlenstoff 37.
 Athylalkohol-Ammoniumnitrat 353.
 — -Benzol 37, 71, 92
 — -Calciumchlorid 298, 384
 — -Calciumnitrat 298.
 — -Chloroform 71.
 — -Cobaltchlorid 340, 341
 — -Dinitroanisol 322
 — -Essigsäure 312
 — -Jod 298
 — -Kampher 116
 — -Kohlensäure 340, 341.
 — -Magnesiumnitrat 298
 — -Methylalkohol 64.
 — -Naphtalin 116, 297.
 — -Nitrobenzoesäure 322.
 — -Salze 117.
 — -Schwefel 298.
 — -Schwefelkohlenstoff 39, 93
 — -Tetrachlorkohlenstoff 71
 — -Toluol 37
 — -Wasser 30, 64, 65, 71, 312.
 Äthyläther-Wasser 403
 Äthylbenzol-Toluol 25, 64
 Äthylbromid-Benzol 260
 — -Diphenylamin 280
 — -Essigsäure 258
 — -Menthol 261
 — -Naphtalin 258, 280
 — -Phenol 260
 — -Propylbromid 21
 — -Schwefel 218, 219
 Äthylchlorid-Benzol 21.
 Äugst Ölöl 157.

B.

Bariumbromid-Bariumfluorid 239
 Bariumcarbonat-Bariumchlorid 231
 — -Bariumnitrat 231

Bariumcarbonat-Natriumcarbonat 231.
 Bariumchlorid-Bariumfluorid 239
 — -Bariumoxyd 231.
 — -Bariumsulfat 231
 — -Bleichlorid 235, 238.
 — -Cadmiumchlorid 235, 238.
 — -Calciumchlorid 235, 238.
 — -Natriumchlorid 234, 286, 440.
 Bariumfluorid-Bariumjodid 240
 Bariumnitrat-Calciumnitrat 233
 — -Bariumoxyd 231.
 — -Wasser 216, 220, 382
 Benzamid-Kohlensäure 383
 Benzol-Benzophenon 396.
 — -Chlorbenzol 22
 — -Chloroform 41, 64.
 — -Dibrombenzol 280
 — -Diphenylamin 280
 — -Essigsäure 30, 52, 79, 93, 258
 — -Hexan 64.
 — -Jod 251, 298
 — -Menthol 261.
 — -Methylalkohol 71, 92, 258
 — -Methylamin 260
 — -Naphtalin 258, 279, 297
 — - β -Naphtol 261.
 — -Nitrobenzol 258
 — -Oxybenzoesäure 322.
 — -Phenol 258, 260
 — -Pyridin 260
 — -Schwefel 298, 444.
 — -Schwefelkohlenstoff 63, 64, 258
 — -Tetrachlorkohlenstoff 29, 64
 — -Toluol 29, 64
 — -p-Nylol 258.
 Blei-Cadmium 188, 193, 199, 202, 209, 283, 455
 — -Kupfer 196, 203, 204
 — -Quecksilber 194, 200, 295
 — -Silber 199, 203, 209, 211, 283, 303.
 — -Wismut 188, 193, 199, 202, 209, 283, 295, 296
 — -Zink 196
 — -Zinn 188, 189, 193, 197, 199, 203, 207, 209, 211, 295, 296
 Bleichlorid-Bleisulfat 231
 — -Kaliumchlorid 456
 — -Natriumchlorid 231, 456.
 — -Zinkchlorid 232
 Bleinitrat-Kaliumnitrat 232, 233
 — -Natriumnitrat 233
 — -Wasser 220
 Bleioxyd-Sauerstoff 356
 Brom-Chlor 53, 212
 — -Jod 212, 153
 — -Schwefel 53
 — -Schwefelkohlenstoff 250, 251, 282
 — -Selen 53

Brom-Stickoxyd 53, 54.
 — -Wasser 51, 412.
 Brombenzol-Chlorbenzol 23.
 — -Dibrombenzol 230.
 Bromkampher-Naphtalin 258.
 — -Stearin 294.
 Bromwasserstoff - Phosphorwasserstoff 53
 — -Wasser 46, 75, 77, 95, 413.
 Buttersäure-Wasser 36, 39, 70, 92

C.

Cadmiumbromid-Wasser 382.
 Cadmiumchlorid-Zinkchlorid 232
 Cadmiumjodid-Wasser 216
 Cadmium-Natrium 198.
 — -Quecksilber 194
 — -Thallium 199, 202, 209, 283
 — -Wismut 193, 199, 209, 283
 — -Zink 188, 193, 199, 202, 203, 209
 — -Zinn 188, 199, 203, 207, 209
 Calciumbromid-Calciumfluorid 239
 Calciumcarbonat-Calciumchlorid 231.
 — -Calciumnitrat 231.
 — -Kohlensäure 388.
 — -Natriumcarbonat 231.
 Calciumchlorid-Calciumfluorid 231, 239, 240
 — -Calciumsulfat 231.
 — -Calciumphosphat 231.
 — -Strontiumchlorid 231.
 — -Wasser 298, 318, 447.
 Calciumfluorid-Calciumjodid 239, 240
 Calciummetasilikat-Diopsid 457.
 Calciumnitrat-Calciumsulfat 231.
 — -Kaliumnitrat 233
 — -Kalk 231
 — -Wasser 298
 Calciumsulfat-Lithiumsulfat 234, 286
 Chlor-Jod 53, 446, 447, 449
 — -Kohlensäure 341
 — -Phosphortrichlorid 53.
 — -Schwefel 53, 533
 — -Selen 53
 — -Stickoxyd 53
 — -Wasser 66, 412.
 — -Wasserstoff 213
 Chloralhydrat-Kampher 255.
 — -Wasser 282, 311
 Chlorbenzol-Brombenzol 64
 — -Naphtalin 258, 279
 — -Tetrachlorkohlenstoff 29
 — -Toluol 22
 Chloroform-Athylalkohol 71
 — -Jod 251, 298
 — -Kohlensäure 32.
 — -Methylacetat 77

Chloroform-Methylalkohol 71.
 — -Naphtalin 258, 279, 297.
 — -Nitrobenzoesäure 322
 — -Schwefel 298, 444.
 — -Schwefelkohlenstoff 39.
 — -Tetrachlorkohlenstoff 64.
 — -Toluol 41
 — -Triphenylmethan 280.
 Chlorwasserstoff-Methylather 52, 53.
 — -Phosphin 53, 57, 77, 96.
 — -Wasser 46, 51, 75, 77, 95.

D.

Dibrombenzol-Schwefelkohlenstoff 280.
 Dichloressigsäure-Wasser 220
 Dinitroanisol-Athylalkohol 322.
 — -Methylalkohol 322
 — -Schwefelkohlenstoff 322.
 Diphenylamin-Naphtalin 422, 424, 425.
 — -Nitronaphtalin 294.
 — -Paraffin 294.
 — -Schwefelkohlenstoff 254.
 Diphenylmethan-Naphtalin 258

E.

Eisenchlorid-Wasser 220.
 Essigsäure-Anilin 454.
 — -Chinolin 454.
 — -Dimethylamin 454
 — -Essigsäureanhydrid 258
 — -Methylalkohol 258
 — -Nitrobenzol 258.
 — -Picolin 454.
 — -Pyridin 44, 77, 95.
 — -Toluol 37
 — -Triäthylamin 454
 — -Trimethylamin 77, 96
 — -Wasser 30, 215, 219, 220, 284, 285, 401.

F.

Ferrosulfat-Wasser 402
 Fettsäuren 253
 Fluor-Wasserstoff 213
 Fluorwasserstoff-Wasser 77, 95

G.

Glukose-Wasser 282, 311
 Glycerin-Wasser 41, 61
 Glykoll-Wasser 313
 Gold-Natrium 198
 — -Silber 210
 d-1-Galonsäurelacton 266

H.

Harnstoff-Kohlensäure 333.
 Hexan-Naphtalin 258
 — -Octan 23, 64.
 Hydrazin-Wasser 77.
 Hydrochinon-Schwefeldioxyd 377
 Hydroxylaminchlorwasserstoff - Wasser 403.
 Hydrosimmsäure-Phenyllessigsäure 254.

I. J.

Isopropylwasserstoff-Wasser 36
 Jod-Kohlensäure 117, 370.
 — -Luft 117
 — -Schwefelkohlenstoff 250—252, 281, 298
 — -Tetrachlorkohlenstoff 298
 Jodwasserstoff-Wasser 77, 95.

K.

Kalumbichromat-Wasser 215, 218, 220, 285.
 Kalumbisulfat-Wasser 217
 Kalumbromid-Kaliumfluorid 239.
 — -Wasser 216, 220, 382
 Kalumchlorat-Wasser 42, 215, 219, 220, 285.
 Kalumchlorid-Kaliumfluorid 239
 — -Kalumjodid 234, 238.
 — -Kaliumsulfat 239.
 — -Lithiumchlorid 240
 — -Natriumchlorid 234, 238
 — -Wasser 216, 220, 382
 Kalumchromat-Kalumnitrat 238.
 — -Wasser 220
 Kalumnitrat-Kalumjodid 239.
 Kalumnitrat-Wasser 352
 Kalumjodid-Kaliumsulfat 239.
 — -Schwefeldioxyd 229, 383.
 — -Wasser 216, 220, 382
 Kalumnitrat-Kaliumsulfat 233
 — -Lithumnitrat 233, 237, 238
 — -Natriumnitrat 232, 233, 236—238
 — -Silbernitrat 233, 434, 438, 440
 — -Strontiumnitrat 233
 — -Thalliumnitrat 238
 — -Wasser 215, 216, 219, 220, 285, 351
 Kalumperechlorat-Wasser 309
 Kalumpermanganat-Wasser 218
 Kaliumsulfat-Wasser 219, 220, 408
 Kampher-Methylsalicylat 313
 — -Naphtalin 396
 Kohlenoxyd-Wasser 67
 Kohlensäure-Chloroform 32
 — -Methylehlorid 21, 81, 87
 — -Schwefeldioxyd 87, 97

Kohlensäure-Schwefelkohlenstoff 32.
 — -Wasser 32, 51, 67.
 — -Wasserstoff 88
 Kupfer-Blei 196, 203, 204.
 — -Sauerstoff 54, 355.
 — -Silber 188, 190, 199, 209.
 — -Wismut 196, 200, 203, 204.
 Kupferchlorid-Zinkchlorid 232.

L.

Lithiumcarbonat-Lithiumsulfat 234, 286.
 Lithiumnitrat-Natriumnitrat 233, 236, 238.
 Lithiumsulfat-Natriumsulfat 234, 286.

M.

Magnesiumchlorid-Wasser 402, 447
 Magnesiumnitrat-Wasser 298
 Magnesiumsulfat-Wasser 402, 438, 447.
 Mehlith-Olivin 457.
 Menthol-Nitrobenzol 261.
 Metallsulfide-Silikate 457.
 Methylal-Schwefelkohlenstoff 37.
 Methylalkohol-Naphtalin 297.
 — -Tetrachlorkohlenstoff 71
 — -Wasser 32
 Methylehlorid-Schwefeldioxyd 48, 97.
 Methylenjodid-Jod 252
 — -Lösungsmittel 442.
 — -Phosphor 252
 — -Quecksilberjodid 252.
 — -Schwefel 252
 — -Zinnjodid 252
 Monochloressigsäure-Naphtalin 448.
 — -Wasser 446, 448

N.

Naphtalin-Naphtylamin 258, 294
 — -Nitronaphtalin 258.
 — -Paraffin 294
 — -Phenanthren 258
 — -Propylalkohol 297
 — -Schwefel 248, 249
 — -Schwefeldioxyd 376.
 — -Schwefelkohlenstoff 254, 258, 279
 — 297, 300
 — -Tetrachlorkohlenstoff 258, 279
 — -Toluol 297
 Natrium-Thallium 198
 Natriumacetat-Wasser 402
 Natriumbromid-Natriumfluorid 235
 — -Natriumsulfat 239
 — -Wasser 216, 382
 Natriumcarbonat-Natriumchlorid 234, 286
 — -Strontiumcarbonat 231

Natriumcarbonat-Wasser 222, 402, 438, 447.
 Natriumchlorat-Wasser 351.
 Natriumchlorid-Natriumfluorid 235.
 — -Natriumpyrophosphat 234, 236
 — -Natriumsulfat 239.
 — -Silberchlorid 231.
 — -Wasser 219, 220, 382, 408.
 Natriumfluorid-Natriumjodid 235.
 Natriumjodid-Schwefeldioxyd 383.
 — -Wasser 382.
 Natriumnitrat-Silbernitrat 237.
 — -Thalliumnitrat 233, 236 — 238, 432, 433
 — -Wasser 215, 220, 285, 351.
 Natriumsulfat-Wasser 222, 382, 438.
 Natriumsulfid-Wasser 402.
 Natriumthiosulfat-Wasser 402, 403.
 Nitrat-Wasser 42, 68, 384, 439.
 Nitroacetaldehyd-Oxalsäuredimethylester 448.
 Nitrobenzaldehyd-Lösungsmittel 448.
 m - Nitrobenzoesäure - o - Nitrobenzoesäure 265.
 Nitrobenzoesäure-Wasser 309, 322.
 Nitrobenzol-Phenol 260.
 — -Tetrachlorkohlenstoff 31.

O.

Orthoklas-Quarz 457
 Oxybenzoesäure-Wasser 322, 327.

P.

Phenol-Toluol 395, 396.
 — -Xylol 260.
 — -Wasser 39
 Phosphor-Schwefel 213, 214
 Propionsäure-Pyridin 77, 95.
 — -Wasser 30.
 Propylalkohol-Wasser 48
 Pyridin-Wasser 48.

Q.

Quecksilber-Silber 190, 194
 — -Wismut 200, 455.
 — -Zink 194, 196, 200, 455.
 — -Zinn 194, 200, 295, 300 — 302, 455
 Quecksilberchlorid-Alkohole 228, 285, 440.
 — -Essigsäure 228, 285, 410, 411.
 — -Ester 228, 285, 410
 — -Schwefelkohlenstoff 229
 — -Wasser 12, 216, 220, 228, 298, 410
 Quecksilberbromid-Schwefelkohlenstoff 229

Quecksilberbromid-Wasser 217.
 Quecksilberjodid-Schwefelkohlenstoff 229, 441.

R.

Rubidiumjodid-Schwefeldioxyd 383.

S.

Salpetersäure-Wasser 77, 95.
 Salze-Athylalkohol 227, 382.
 — -Methylalkohol 227.
 — -Organische Lösungsmittel 227, 228.
 — -Wasser 41, 67, 312, 342, 346, 347, 349, 350, 353, 367, 382, 401, 417, 418, 425.
 Salzsäure-Wasser 46.
 Sauerstoff-Silber 355.
 — -Stickstoff 67.
 — -Wasser 67.
 — -Wasserstoff 213.
 Schwefel-Chlorschwefel 248, 249, 250, 440.
 — -Schwefelkohlenstoff 248 — 250, 298, 351.
 — -Selen 212.
 — -Tetrachlorkohlenstoff 298.
 Schwefeldioxyd-Wasser 47, 66, 67, 412.
 Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff 64, 66.
 — -Triphenylmethan 254, 280.
 — -Zinn 194, 200, 295, 300, 283, 303
 Schwefelsäure-Wasser 42, 46, 401
 Schwefeltetroxyd-Wasser 44, 57, 75, 77.
 Schwefelwasserstoff-Wasser 66.
 Silber-Zinn 199, 203, 209, 283, 303
 Silberacetat-Wasser 309
 Silberchlorid-Silbernitrat 231.
 — -Zinkchlorid 232
 Silbersubnitrat-Wasser 309
 Silberjodid-Silbernitrat 233
 Silbernitrat-Thalliumnitrat 233, 437.
 — -Wasser 215, 220, 285, 351, 352, 361, 402.
 Silberpropionat-Wasser 309.
 Silikate 211 — 216, 409, 410, 427 — 432
 — -Wasser 217, 356, 357, 358, 382.
 Stickstoff-Wasser 67.
 — -Wasserstoff 213
 Strontiumnitrat-Strontiumoxyd 231
 — -Wasser 220
 Sulfat-Wasser 12
 Sulfobenzoesäurechloride 262.

T.

Tetrachlorkohlenstoff-Toluol 21.
 Thallium-Zinn 196

Thallium-Zinn 199, 203, 209.
Thalliumnitrat-Wasser 351.
Tribromtoluole 265.
Trimethylcarbinol-Xylol 260.

U.

Überchlorsaure-Wasser 77.

V.

d-l-Valeriansaures Silber 267.

W.

Wasser-Wasserstoff 67.
— -Weinsäure 402.
Wismut-Zinn 193, 196.
— -Zinn 188, 189, 193, 197, 199, 203,
209, 295, 296.

.

Zinn-Zinn 188, 193, 197, 199, 203, 207,
209, 295, 296.
